Marseille

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR

PAR

J.CARLOS SALAZAR Y TELLO

Ingenieur E.S.I.Q.I.E.(I.P.N), Mexique

Ingenieur I.P.S.O.I.

SYNTHESE DES ALCOYL-GLYCOL-VINYL ETHERS A PARTIR DES ETHERS DE GLYCOL

SOUTENUE LE 18 DECEMBRE 1971 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. METZGER		PRESIDENT
J.M. SURZUR	}	EXAMINATEURS
R. PHAN-TAN-LUU	}	
J. ENGEL		INVITE

1971

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR

PAR

J.CARLOS SALAZAR Y TELLO

Ingenieur E.S.I.Q.I.E.(I.P.N), Mexique

Ingenieur I.P.S.O.I.

SYNTHESE DES ALCOYL-GLYCOL-VINYL ETHERS A PARTIR DES ETHERS DE GLYCOL

SOUTENUE LE 18 DECEMBRE 1971 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. METZGER		PRESIDENT
J.M. SURZUR	}	EXAMINATEURS
R. PHAN-TAN-LUU	}	
J. ENGEL		INVITE

1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

U.E.R. SCIENTIFIQUE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

M.M.	J. VALENSI	Mécanique Expérimentale des Fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie organique
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Méthématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXI (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique

M.M.	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	C. CLARION (Mle.)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.M.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	R. CHANDEBOIS (Mle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appluquées
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Mle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANE	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Mle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547005_0002

M.M.	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E.J. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Mle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEUVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques

	G. FARDOUX	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. MORIN	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. BALLET	Mathématiques (Chargé d'enseignement)

A MA FEMME

A MON FILS

A MES PARENTS

A MES BEAUX PARENTS

S O M M A I R E

		INTRODUCTION	1
CHAPITRE I		METHODES DE LABORATOIRE POUR LA SYNTHESE DES ALCOYL-GLYCOL-VINYL ETHERS	4
1-1	-	Par Double Elimination	4
1-2	-	Par Substitution	8
1-3	-	Analyse	10
CHAPITRE II		ESSAIS DE DESHYDRATATION DIRECTE	11
II-1	-	Conditions Opératoires	12
II-1.1	-	Par Catalyse Acide	12
II-1.2	-	Par Catalyse Hétérogène en phase vapeur	13
II-1.3	-	Par Catalyse Hétérogène en phase liquide	14
II-2	-	Resultats	15
CHAPITRE III		SYNTHESE DES ALCOYL-GLYCOL-VINYL ETHERS PAR PYROLYSE DES ACETATES	16
III-1	-	Introduction	16
III-2	-	Pyrolyse des Acétates d'Alcoyl Diglycol	18
III-2.1	-	Préparation des Réactifs	18
III-2.2	-	Appareillage et Mode Opératoire pour la Réaction de Pyrolyse	18
III-2.3	-	Analyse des Produits	21
III-2.4	-	Produits Secondaires	25
III-3	-	Essais Préliminaires	27
III-4	-	Influence des Facteurs Principaux	29
CHAPITRE IV		OPTIMISATION	40
IV-1	-	Plan d'Expérience	40
IV-1.1	-	Introduction	40
IV-1.2	-	Plan d'Expérience Factoriel	41
IV-1.3	-	Analyse de la Variance	44

IV-1.4 - Recherche de la Surface Réponse 58
IV-1.5 - Exploration de la Région du maximum 66
IV-2 - Etude de l'Influence du Diamètre du Réacteur 70
IV-2.1 - Optimisation par Application de "Simplex Designs" . 71
IV-2.2 - Méthode de Calcul 72
IV-2.3 - Plan d'Expérience 73
IV-3 - Obtention du Butyl-Glycol-Vinyl Ether 77
IV-4 - Extraction et Purification 78
IV-5 - Verification et Recyclage 79

CONCLUSIONS 80
BIBLIOGRAPHIE 81

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été réalisé à l'INSTITUT DE PETROLEOCHIMIE ET DE SYNTHESE ORGANIQUE INDUSTRIELLE de la Faculté des Sciences de Marseille, dirigé par Monsieur le Professeur J. METZGER.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes respectueux remerciements pour la bienveillante attention qu'il m'a toujours manifestée.

Je tiens à remercier Monsieur R. PHAN-TAN -LUU, pour l'aide précieuse que m'a apportée le Centre de Calcul de la Faculté des Sciences de Marseille-St. Jérôme.

Je remercie également Monsieur le Professeur J.M. SURZUR ainsi que Monsieur J. ENGEL de la Societé Naphtachimie qui ont bien voulu participer au Jury d'Examen.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur L.LENA, Maître- Assistant dont les conseils m'ont été très utiles.

J'exprime également mes plus vifs remerciements à ma femme, qui a été ma plus efficace collaboratrice.

Enfin, que tous les chercheurs et personnel de l'Institut trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour leur amicale collaboration.

*

I N T R O D U C T I O N

Les vinyl éthers ont acquis une importance considérable dans la production de polymères possédant de nouvelles propriétés intéressantes .

En particulier, leur copolymérisation avec une grande variété de composés tels que: le styrène, l'isoprène, les mono-oléfines en $C_2 - C_{10}$, le méthacrylate de méthyle, le chlorure de vinyle, l'anhydride maléïque, etc. permet d'obtenir des produits présentant une excellente résistance chimique, une meilleure stabilité à la chaleur, une grande résistance à l'hydrolyse, une flexibilité à de basses températures et permettant des plastifications internes.

En outre, les vinyl éthers sont des composés qui possèdent une grande réactivité en vertu de leur insaturation, ce qui en fait d'importants intermédiaires chimiques.

Les principaux usages de ce type de composés, homopolymères et copolymères, se trouvent dans l'industrie des résines synthétiques, des textiles, des peintures, des produits pharmaceutiques, des insecticides, des désinfectants et des détergents; en cosmétologie, dans la fabrication de lubrifiants et des additifs de carburants, des intermadiaires des fluides hydrauliques, des adhésifs, etc.

PLAUSON et VIELLE (1) ont trouvé en 1920 une méthode de synthèse des alcoyl vinyl éthers, consistant à faire réagir un alcool avec le sulfate de vinyle (obtenu par réaction de l'acétylène sur l'acide sulfurique concentré sous pression).

En 1924 les vinyl éthers ont été obtenus par vinylation des alcools avec l'acétylène à basse température et pression réduite en présence de phosphate mercurique (2). Peu après (1931), cette réaction est éffectuée sous pression en présence de catalyseurs basiques et à de températures supérieures à 80° C. (3).

Grâce au développement des techniques appropriées pour la manipulation d'un matériau aussi instable que l'acétylène sous pression, la vinylation des alcools en presence de catalyseurs basiques (KOH) est devenue depuis 1933, la méthode commerciale usuelle pour la préparation des vinyl éthers (4-20).

Un autre type de catalyseur utilisé actuellement, de préférence en lit fluidisé pour cette réaction est l'alcoolate de calcium (21).

Une modification de la méthode de vinylation qui élimine le risque d'explosions, a été introduite en 1964 par ATAVIN et TROFIMOV (22-23), qui ont produit l'acétylène "in situ" par réaction du CaC_2 sur l'eau. Un peu plus tard (1965) MOTTERN fait réagir le CaC_2 directement sur l'alcool (24).

$$3\ ROH + CaC_2 \longrightarrow Ca(OR)_2 + CH_2 = CHOR$$

Ces procédés exigent des installations coûteuses pour le travail sous pression.

D'autres procédés importants de préparation des vinyl éthers dont la plupart ont été découverts après la deuxième guerre mondiale, sont les suivantes :

-- Action de l'éthylène sur un alcool (25-27).
-- Réaction d'un ester vinylique avec un alcool (28-32).
-- Réaction des halogénures vinyliques avec les alcoolates (33-36).
-- Décomposition catalytique des acétals (37-47).
-- Décomposition catalytique des éthers chlorés (48-49).
-- Déshydratation catalytique de l'éthanol (préparation de l'éthyl vinyl éther) (50).

La plupart de ces méthodes sont aussi applicables à l'obtention des alcoyl-glycol-vinyl éthers.

Dans le cas particulier des alcoyl-glycol-vinyl éthers, les possibilités ont été beaucoup moins exploitées que pour les vinyl éthers simples (alcoyl ou aryl vinyl éthers) pour ce qui concerne la re-

cherche de nouveaux polymères. Ils présentent aussi sur les vinyl éthers simples (notamment sur les premiers membres de la série alcoyle) l'avantage d'être plus stables et par conséquent plus faciles à manipuler et à stocker.

L'étude de la possibilité d'une nouvelle voie de synthèse des alcoyl-glycol-vinyl éthers a été l'objet de notre travail.

Le chemin qui nous a semblé le plus prometteur, a été celui de la déshydratation (directe ou indirecte) des éthers de glycol; ces derniers, étant d'importants produits intermédiaires de l'industrie pétroléochimique, sont facilement disponibles.

$$R\text{-}(OCH_2CH_2)_n\text{-}OH \xrightarrow{-H_2O} R\text{-}(OCH_2CH_2)_{n-1}\text{-}OCH{=}CH_2$$

Dans une première partie de notre travail, nous avons étudié d'abord différentes méthodes de préparation facile des alcoyl-glycol-vinyl éthers à l'échelle du laboratoire en utilisant les éthers de glycol comme matière première. Ceci nous a permis de disposer d'echantillons pour faciliter l'identification postérieure des produits de réactions de déshydratation.

Puis, nous avons étudié les diverses possibilités de déshydratation directe des alcoyl-diglycol éthers.

Dans la deuxième partie, nous avons entrepris l'étude de la synthèse des alcoyl-glycol-vinyl éthers par pyrolyse des acétates correspondants (déshydratation indirecte).

Deux méthodes statistiques différentes ont été appliquées pour l'optimisation de la réaction.

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de l'extraction et du recyclage, étant donné le caractère d'interêt industriel de notre réaction.

*

CHAPITRE I

METHODES DE LABORATOIRE POUR LA SYNTHESE

DES ALCOYL-GLYCOL-VINYL ETHERS

METHODES DE LABORATOIRE POUR LA SYNTHESE DES ALCOYL-GLYCOL-VINYL ETHERS

Après avoir effectué une étude sur les différentes possibilités de préparation des alcoyl-glycol-vinyl éthers à l'échelle du laboratoire avec les éthers de glycol comme substances de départ, nous avons retenu deux méthodes qui avaient été déjà utilisées auparavant pour la synthèse des alcoyl vinyl éthers et que nous avons dû modifier :

I-1 PAR DOUBLE ELIMINATION .-

CHALMERS (51) a préparé à partir des alcoyl monoglycol éthers les bromures correspondants par réaction du PBr_3 , selon le schéma suivant :

$$3\ ROCH_2CH_2OH + PBr_3 \longrightarrow 3\ ROCH_2CH_2Br + P(OH)_3$$

les rendements étaient :

pour R = Me ; rend. = 10%
pour R = Et ; rend. = 58%

Dans une deuxième étape le bromure obtenu était traité par la soude ou la potasse en poudre pour donner l'alcoyl vinyl éther :

$$ROCH_2CH_2Br + NaOH \longrightarrow ROCH{=}CH_2 + NaBr + H_2O$$

Les rendements obtenus par CHALMERS pour cette dernière réaction ont été :

pour R = Me , rend. = 12 % . Soit au total (deux étapes) un rendement de (10% x 12%) = 1,2 % .

pour R = Et , rend. = 33,5 %. Soit au total (deux étapes) un rendement de (58% x 33,5%) = 19,4 % .

Ces résultats ont été confirmés postérieurement par GULYAEVA et DAUGULEVA (52) qui ont obtenu un rendement global de 17 % pour l'éthyl vinyl éther.

Les conditions générales de la méthode sont les suivantes :

Première Etape :

1.- Montage: un réacteur muni d'un agitateur efficace, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome.
2.- Rapport Glycol éther/PBr_3 : un léger excès de glycol éther donne les meilleurs résultats.
3.- Température : 40°C.
4.- Temps de Réaction : 2h - 2½ h.
5.- Extraction et Purification: le mélange est distillé; le distillat est lavé avec de l'eau et séparé par décantation. On récupère la couche inférieure qui est séchée sur $CaCl_2$. Finalement le produit est redistillé pour être purifié.

Deuxième Etape :

1.- Montage : un réacteur muni d'une ampoule à brome, l'agitation n'est pas conseillée, car elle favorise la formation de produits secondaires.
2.- Rapport KOH/Bromure : 1,5/1,0 . La soude ou la potasse sont utilisées en poudre.
3.- Température : 110°C.
4.- Temps de Réaction: il est donné par la vitesse à laquelle le bromure est ajouté sur la potasse avec un débit approx. d'une goutte/s.
5.- Extraction et Purification : le vinyl éther et l'eau produits sont extraits par distillation et séparés par décantation. La couche supérieure est séchée et redistillée.

Nous avons donc adapté les principes de cette méthode à l'obtention de l'éthyl-glycol-vinyl éther et du butyl-glycol-vinyl éther.

Nous avons obtenu les deux bromures correspondants (1ère étape) avec un rendement de 66% .

Dans la deuxième étape nous avons obtenu ces deux glycol-vinyl éthers avec une forte élévation du rendement (75%) par rapport à celui obtenu par Chalmers, Dauguleva et Gulyaeva dans la production de l'éthyl vinyl éther (33,5-35%).

C'est dans cette étape du procédé que nous avons fait la modification principale consistant à ajouter le bromure d'alcoyl diglycol sur le mélange eutectique KOH/NaOH fondu à une température de 160-200°C., ce qui permet un meilleur contact entre les réactifs. La possibilité de travailler à des températures plus élevées est donnée par les points d'ébullition plus hauts de nos produits et réactifs.

MODES OPERATOIRES ADOPTES

1-a) Préparation du Bromure d'éthyl diglycol .-

$$3\ C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH + PBr_3 \longrightarrow 3\ C_2H_5(OCH_2CH_2)_2Br + P(OH)_3$$

Dans un réacteur d'un litre, muni d'un agitateur efficace, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, sont placés 700 g. (5,2 moles) d'éthyl diglycol (le produit commercial doit être, de préférence, séché sur CaO et distillé). En même temps que l'agitateur est mis en route on commence à ajouter goutte à goutte et pendant une période de 1,5-2 h. , 400 g (1,48 moles) de PBr_3 au moyen de l'ampoule à brome (un léger excès d'alcoyl diglycol donne de meilleurs résultats) . La température du réacteur doit être maintenue inférieure à 40° C. avec un bain glacé (la réaction est exothérmique).

Ensuite le mélange est distillé. Une fois éliminée la fraction qui passe à moins de 40°C.(principalement du bromure d'éthyle), la distillation est continuée sous vide et on recueille ce qui passe à moins de 90°C. sous 10-15 mmHg (le résidu ne doit pas être surchauffé, car il existe un risque d'explosion par formation des péroxydes de phosphore à haute température). Cette fraction est lavée avec de l'eau permutée, la

couche inférieure est séparée par décantation, séchée et redistilléesous vide; la fraction qui a un point d'ébullition de 76-80°C sous 12-15 mmHg est collectée. On obtient 580 g. du produit(66% par rapport au PBr_3).

1-b) Préparation du Bromure de Butyl Diglycol.-

Le procedé ci-dessus a été aussi appliqué à la préparation du bromure de butyl diglycol. Dans ce cas, la fraction collectée passé à 112-116°C. sous 15-18 mmHg.

Le rendement est le même que dans le cas précédent (66%).

2-a) Préparation de l'éthyl-glycol-vinyl éther.-

$$Et(OCH_2CH_2)_2Br + KOH \longrightarrow EtOCH_2CH_2OCH{=}CH_2 + KBr + H_2O$$

Dans un réacteur de 500 ml. qui contient un mélange fondu de 200 g de NaOH et 200 g. de KOH (le mélange a un point de fusion de 160°C. approx.) , sont ajoutés goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome 240 g. (200 ml.= 1,2 moles) de bromure d'éthyl diglycol. La température du réacteur est maintenue plus ou moins constante avec un bain d'huile à 165-180°C. Les vapeurs d'eau et de vinyl éther formés sont éliminées pendant la réaction par distillation et collectées.

Après avoir ajouté une certaine quantité du bromure, on observe la formation d'une couche solide de KBr et NaBr qui empêche la suite de la réaction; cette couche peut être cassée à l'aide d'un agitateur, cependant, une agitation brusque ou continuelle n'est pas recommandée,car elle entraîne la formation de produits secondaires.

Vers la fin de la réaction,la température du bain d'huile atteint 200-210°C.

Les produits peuvent être plus facilementextraits en appliquant de temps en temps un léger vide à l'ensemble.

Le vinyl éther (couche supérieure) est séparé de l'eau par décantation, séché avec Na_2CO_3 ou KOH solide et redistillé pour sa purification (p. eb. = 124,5°C). Nous avons obtenu 105 g. du produit (75% de

rendement par rapport au bromure).

2-b) Préparation du Butyl-Glycol-Vinyl Ether .-

La même technique est appliquée à la production du butyl-glycol-vinyl éther. Sa purification est effectuée par distillation sous vide (p. eb. = 55°C sous 3mm Hg ; 70-2°sous 20 mm Hg). Rendement = 75 %.

I-2 PAR SUBSTITUTION .-

ADELMAN (28) a trouvé que lorsque la réaction de l'acétate de vinyle et d'un alcool aliphatique primaire est effectuée en présence du sel mercurique d'un acide fort à de basse température (-60 à -10 C), le vinyl éther de l'alcool et l'acide acétique sont formés selon le schéma suivant:

$$ROH + CH_2{=}CH.O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{Hg^{++}} ROCH{=}CH_2 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

Il a obtenu l'éthyl vinyl éther avec 8 % de conversion et le vinyl éther du glycolate de méthyle avec 35-40 % de conversion.

Plus tard SIXT (29) en éliminant le produit formé par distillation sous vide pendant la réaction a obtenu des conversions supérieures à 90 % .

Evidemment cette amélioration n'est pas applicable pour les vinyl éthers qui ont un point d'ébullition supérieur à celui de l'acétate de vinyle (72°C à 760 mm Hg.).

Les conditions générales de la méthode sont les suivantes:

1.- Montage : réacteur avec agitateur, connecté à une colonne de distillation si l'élimination pendant la réaction est possible.
2.- Rapport molaire acétate de vinyle/alcool : 2/1 - 6/1 .
3.- Catalyseur : Acétate mercurique ou HgO (0,5 - 1,8 % poids) + H_2SO_4 conc. (0,05 % - 0,5 % poids).
4.- Température: de préférence entre -5°et -25°C.
5.- Temps de réaction : 1,75 - 3,5 h.

En utilisant les principes de ce procédé, nous avons préparé les mêmes produits que par la méthode d'élimination décrite antérieurement,

c'est à dire les glycol-vinyl éthers éthylique et butylique. Dans le cas présent, la modification de Sixt ne peut être appliquée pour la raison déjà exposée; nous avons donc eu besoin de neutraliser à la fin de la réaction l'acide acétique formé, pour éviter l'hydrolyse du vinyl éther ou la formation de produits secondaires (acétals et acétoxyacétals).

La conversion maximale a été la même que celle obtenue par Adelman pour le vinyl éther du glycolate de méthyle (36 %). Les sélectivités sont supérieures à 90% .

MODE OPERATOIRE ADOPTE

a) Obtention de l'éthyl-glycol-vinyl éther .-

$$EtOCH_2CH_2OH + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O.CH=CH_2 \longrightarrow EtOCH_2CH_2OCH=CH_2 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

Dans un réacteur d'un litre, refroidi à -25 - (-30)° C. et muni d'un agitateur, sont mis en contact 90 g. (1 mole) d'éthyl monoglycol, 516 g. (6 moles) d'acetate de vinyle* , 1,8 g. d'acétate mercurique et 2 gouttes d'acide sulfurique conc..

Après 2½ h., le mélange réactionnel est versé dans une solution aqueuse de carbonate de sodium (conc.= 1 mol/l.) pour neutraliser l'acide acétique formé et dissoudre le glycol qui n'a pas réagi..

La couche supérieure est séparée par décantation, séchée sur sulfate de sodium anhydre et distillée sous vide. On récupère l'excès d'acétate vinylique et 32,5 g. du vinyl éther (36% conversion).

Si on laisse la réaction se poursuivre, après 3 h. on commence à observer une diminution du rendement, conséquence de l'apparition de produits secondaires (le déroulement de la réaction a été suivi par CPG , et c'est à l'aide de cette technique que nous avons déterminé le temps op-

---

* On utilise le produit industriel qui contient une petite quantité d'hydroquinone comme stabilisateur de polymérisation.

timum de réaction). Ces produits secondaires se forment plus rapidement à une température supérieure.

b) Obtention du butyl-glycol-vinyl éther ...

Nous avons aussi préparé le butyl-glycol-vinyl éther au moyen de la technique précédente. Rendement obtenu = 36 % .

I -3 ANALYSE

Les produits obtenus ont été identifiés par leurs proprietés physiques telles que le point d'ébullition, l'indice de réfraction et la densité .

Nous avons aussi utilisé la spectrométrie infra-rouge, de masse et la résonance magnétique nucléaire, ainsi que la CPG.

Les différents spectres de l'éthyl et du butyl-glycol-vinyl éthers sont présentés dans le chapitre III.

PROPRIETES PHYSIQUES

	Ethyl-glycol-vinyl éther	Butyl-glycol-vinyl éther
Formule	$C_2H_5OCH_2CH_2OCH=CH_2$	$C_4H_9OCH_2CH_2OCH=CH_2$
Poids Molec.	116,1	144,14
Odeur	Doux et agréable	Doux et agréable
Point d'eb.	124°C. (760 mm Hg)	55°C (3 mm Hg) 70-2°C (20 mm Hg)
Densité	0,8760	0,8658
Indice de Refrac.	$1,4135^{20}$	$1,4213^{20}$
Solubilité	solv. org.	solv. org.

CHAPITRE II

ESSAIS DE DESHYDRATATION DIRECTE

ESSAIS DE DESHYDRATATION DIRECTE

Il existe plusieurs méthodes de déshydratation directe des alcools pour obtenir des oléfines, les plus classiques sont celles qui utilisent un acide comme agent déshydratant, p. ex. l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide p-toluène-sulfonique, etc.. De même, les sels acides et les anhydrides d'acide tels que P_2O_5 , $NaHSO_4$ sont largement utilisés.

Un autre type de réaction de déshydratation utilise la catalyse hétérogène en phase vapeur sur alumine activée, le gel de silice, seuls ou combinés avec d'autres oxydes métalliques.

Récemment, la déshydratation catalytique en phase liquide avec des résines échangeuses d'ions a été rapportée comme étant une des méthodes efficaces pour la préparation de certaines oléfines.

Un des principaux inconvenients de ce type de réactions est la possibilité fréquente de réarrangement du squelette carboné. D'autre part, le milieu acide favorise l'hydrolyse des produits formés.

Dans le but de trouver une nouvelle voie de synthèse des vinyl-glycol éthers, nous avons essayé les trois types de réactions décrits ci-dessus, à partir des ethers de glycol, de la façon suivante :

II-1 CONDITIONS OPERATOIRES

II-1.1 Par Catalyse Acide .-

AGENT DESHYDRATANT	CONDITIONS PRINCIPALES		
	Rapp. A/B	T° C	t (hs.)
a) Acide Sulfurique			
1.- Dilué (1:1)	2,5/4 (vol.)	T. dist.	2 - 3
2.- Concentré	20/1 (mol.)	"	4
3.- Oleum	20/1 (mol.)	"	3
b) Ac. p-tol.-sulfonique	10/1 (poids)	"	3 - 4
c) Ac. phosphorique (85%)	5/1 (")	"	4 - 5
d) Ac. poly-phosphorique	5/1 (")	" *	5
e) Anhydride phosph.	5/1 (")	"	4 - 5
f) Hydrogéno-sulfate de sodium	10/1 (")	" *	5

* Dans les cas (d) et (f) l'élimination des produits a été effectuée par distillation sous vide de 100 mm. Hg .

A = Glycol éther ; B = Déshydratant ; T = Température ; t = Temps de réaction .

Les méthodes de déshydratation par catalyse acide sont décrites dans la littérature courante (53-56) , en général elles consistent à faire réagir l'alcool, ajouté le plus souvent goutte à goutte, sur l'agent déshydratant, les produits étant éliminés par distillation pendant la réaction.

II-1.2 Par Catalyse Hétérogène en Phase Vapeur .-

Nous avons effectué plusieurs manipulations en faisant varier les paramètres principaux selon le tableau suivant :

CATALYSEUR	CONDITIONS PRINCIPALES			
	T °C	Pression	t_c	D (ml/h)
Alumine Activée				
a) Type A (semoule)	150-500	20 mmHg-latm.	0,5-10 min.	3-200
b) Type RA (billes)	200-500	"	"	"
c) Type S (semoule)	200-450	"	"	"
Gel de Silice	210-550	15 mmHg-latm.	0,25-10 min.	10-120
Alum./Gel de Silice (diffs. proport.)	300-470	20 mmHg-latm.	10 s.-1 min.	60-150
Gel de Sil./ZnO	375	110 mmHg.	2 - 30 s.	60-120
Gel de Sil./Fe_2O_3	375	"	1 - 30 s.	60
Gel de Sil./Cr_2O_3	375	"	"	60
Oxyde de Zinc	330-440	"	"	80-120

t_c = temps de contact (approx.)

D = débit de glycol éther .

Pour cette série de réactions nous avons adopté la méthode décrite par Emerson et Lucas (57) et celle décrite par Fieser et Martin (58) consistant à faire circuler les vapeurs préchauffées de l'alcool à travers un tube rempli du catalyseur et chauffé au moyen d'un four électrique. Les produits sont collectés à la sortie du réacteur dans des pièges maintenus à des températures de -30 à -50°C.

Pour les essais à la pression atmosphèrique, nous avons utilisé l'azote comme gaz vecteur.

II-1.3 Par Catalyse Hétérogène en Phase Liquide .-

Nous avons adopté les principes de la méthode avec laquelle Rosenthal (59) a préparé l'isobutylène par deshydratation continue du t-butanol sur une résine échangeuse de cations en présence d'un solvant organique inerte susceptible de former un azéotrope avec l'eau. L'eau qui se forme dans la réaction est continuellement éliminée sous forme d'un azéotrope afin d'assurer des vitesses de déshydratation élevées.

Nos conditions opératoires ont été les suivantes:

1.- Résines échangeuses utilisées .- Amberlyst CG-120 (Na) ; Amberlyst - 15 (type ac. sulfonique) ; Amberlyst IR-120 (H).

2.- Solvants inertes .- Xylène, Toluène.

3.- Rapport (poids) Résine/Solvant/Glycol éther .- 1/10-20/8-14 .

4.- Température .- 90 - 115°C.

5.- Temps de réaction .- 5 - 9 h.

6.- Montage .- Le réacteur est muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome (pour verser goutte à goutte le glycol éther sur la résine échangeuse), d'un thermomètre et d'une petite colonne à distiller. Le mélange est chauffé tout en agitant à la température pour laquelle l'azéotrope commence à distiller.

II-2 RESULTATS .-

Nous n'avons obtenu l'éthyl-glycol-vinyl éther que par la méthode de catalyse hétérogène en phase vapeur et dans des proportions très faibles (7 % maximum de rendement).

Dans le cas des essais par catalyse acide et par catalyse hétérogène en phase liquide nous n'avons obtenu que des produits d'hydrolyse ou de réarrangement, principalement: l'acétaldéhyde, l'éthanol, des acetals, des acétoxyacétals, du dioxane, ainsi que d'autres produits qui n'ont pas été identifiés. La plupart de ces produits sont aussi obtenus dans le cas des réactions en phase vapeur.

Les analyses ont été effectuées principalement par CPG.

CHAPITRE III

SYNTHESE DES ALCOYL-GLYCOL-VINYL ETHERS

PAR PYROLYSE DES ACETATES

SYNTHESE DES ALCOYL-GLYCOL-VINYL ETHERS PAR PYROLYSE DES ACETATES

III-1 INTRODUCTION .-

Il est bien connu que lorsqu'on chauffe un ester à des températures assez élevées il se décompose pour former une oléfine.

La pyrolyse des esters est une méthode de déshydratation (indirecte) très souhaitable pour la synthèse des alcènes terminales sur des chaînes linéaires; elle élimine les risques de réarrangements moléculaires, d'isomérisation et de décomposition des produits qui se présentent dans d'autres types de réactions d'élimination, p.ex. dans la déshydratation des alcools par catalyse acide (voir Chapitre II).

En général ce sont des réactions qui offrent une grande sélectivité.

Parmi les esters les plus couramment utilisés se trouvent les xanthogénates et les acétates.

L'application industrielle étant le but de notre travail, nous avons choisi ce dernier ester, parce qu'il se prépare le plus facilement . D'autre part les produits obtenus à partir de la pyrolyse des xanthogénates contiennent toujours des impuretés soufrées difficiles à éliminer .

Vu les travaux antérieurs et les résultats peu encourageants des expériences de déshydratation directe décrites dans le chapitre précédent, nous avons été conduits à adopter cette nouvelle voie de préparation des alcoyl-glycol-vinyl éthers .

Réaction de Pyrolyse .-

La réaction de pyrolyse des esters carboxyliques est une réaction d'élimination intramoléculaire qui exige de hautes températures, de l'ordre de 400-550°C. Elle est effectuée le plus souvent en phase vapeur; ceci a l'avantage que les produits ne sont maintenus à une température élevée que durant un laps de temps très court.

Du point de vue expérimental cette réaction est assez simple. Lorsqu'elle est effectuée en phase vapeur, l'ester pur est introduit goutte à goutte dans un tube de verre vide ou rempli du même materiel et chauffé au moyen d'un four éléctrique. Les vapeurs sont entrainées par un courant d'azote et collectées à la sortie du réacteur dans des pièges refroidis par un mélange réfrigerant .

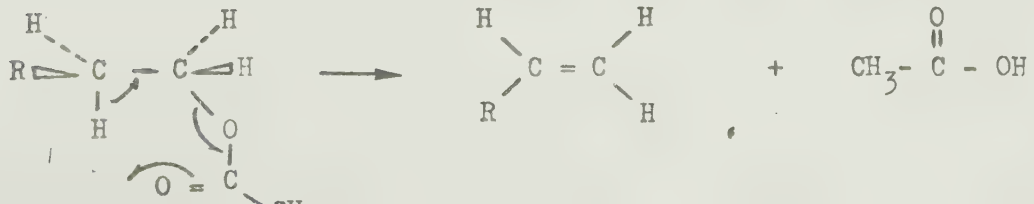
La conversion des esters d'alcools secondaires et tertiaires en oléfine correspondante est pratiquement complète à une température de 500-525°C. (61-64).

Les esters d'alcools primaires doivent être recyclés, cela est préferable à l'utilisation des températures plus hautes qui entraineraient de réarrangements des produits ou d'autres réactions secondaires.

Mécanisme .-

Le mécanisme de la pyrolyse des esters a été étudié d'abord par Hurd et Blunck (65), ensuite par Barton (66), De Puy et King (62), McColl (67), Scheer, Kooyman et Sixma (68), et d'autres auteurs; cependant, les mécanismes proposés ne donnaient pas une explication satisfaisante du phénomène.

Actuellement le mécanisme accepté comporte un glissement de doublets dans un système à six centres selon le schéma suivant: (69-70).



III-2 PYROLYSE DES ACETATES D'ALCOYL DIGLYCOL

III-2.1 PREPARATION DES REACTIFS.-

Les acétates d'alcoyl diglycol ont été préparés par la réaction de l'alcoyl diglycol sur l'anhydride acétique en présence de $ZnCl_2$ comme catalyseur (71) . Les rendements que nous avons obtenus sont de l'ordre de 96-99%.

$$R(OCH_2CH_2)_2OH + \begin{matrix} CH_3- & C \\ CH_3- & C \end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{ZnCl_2} R(OCH_2CH_2)_2\cdot OC-CH_3 + CH_3COH$$

Mode Opératoire .-

On place dans un ballon d'un litre 400 cm^3 d'éthyl diglycol (2,95 moles), 290 cm^3 d'anhydride acétique (3,07 moles) et 0,75 g. de $ZnCl_2$; on agite un peu pour dissoudre le catalyseur . Ensuite, on adapte un réfrigérant à reflux et on chauffe de manière à avoir un reflux doux pendant 2 h-2½ h. On laisse refroidir et on remplace le réfrigérant par une colonne à distiller.

Une fois éliminée la fraction correspondante à l'acide acétique (p. eb. 118,5), on continue la distillation sous vide et on recueille la fraction passant à 104-108°C. sous 16-20 mmHg. On obtient 515 g. de l'acétate (2,92 moles = 99% de rendement).

III-2.2 APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE POUR LA REACTION DE PYROLYSE.-

L'appareillage destiné à effectuer cette série de réactions de pyrolyse est représenté sur le schéma ci-après.

a) Ampoule à robinet (1)
b) Préchauffage au moyen d'un système de résistances éléctriques (2)
Four éléctrique (3) Chevenard-Joumier à régulateur thermostatique RT 5 .

MONTAGE POUR LA REACTION DE PYROLYSE

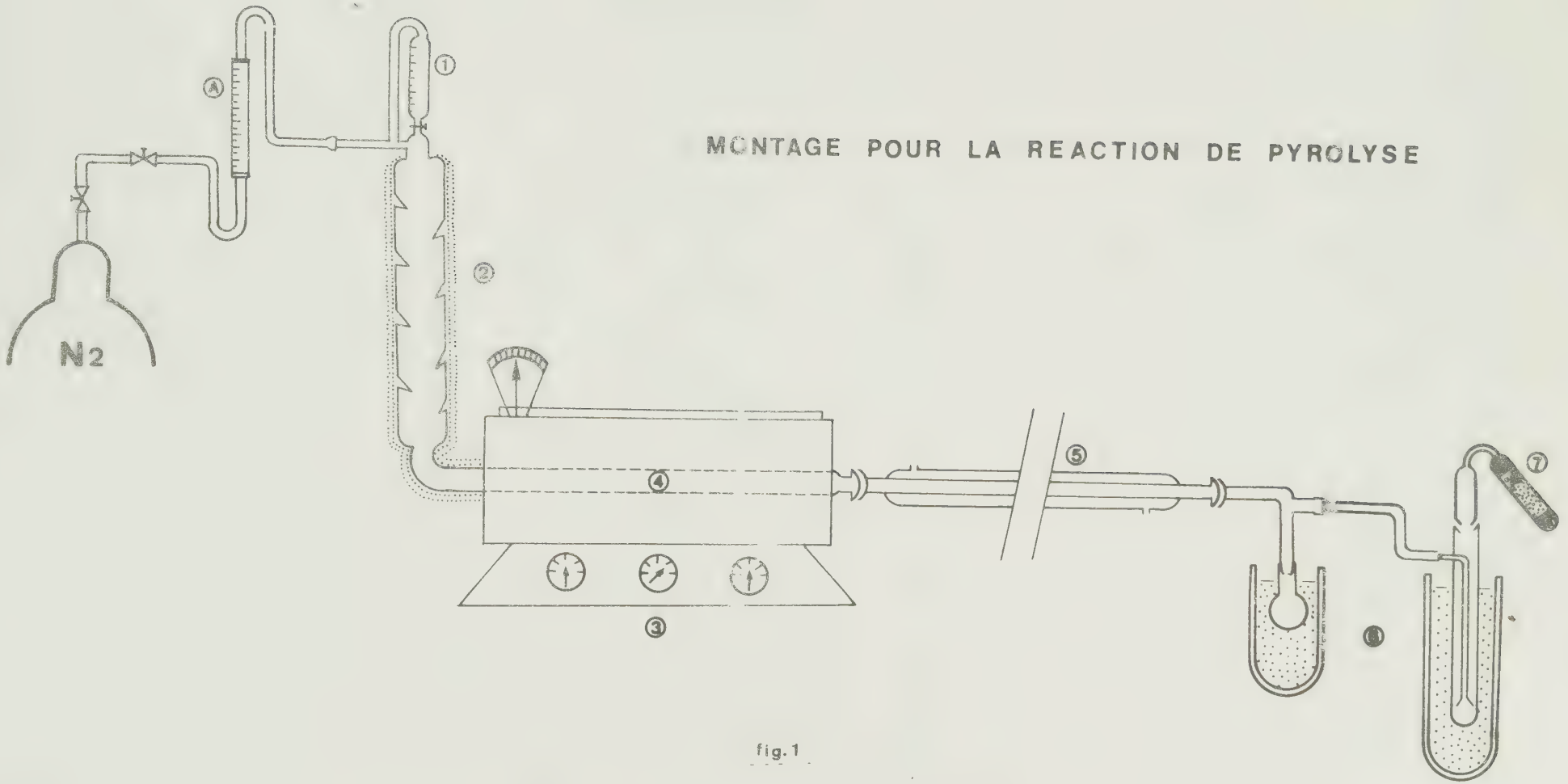


fig. 1

c) Réacteur tubulaire en verre rempli d'un matériel adéquat (4)

d) Condensation et piègeage:
   - Deux condenseurs en série (5)
   - Deux pièges refroidis au mélange acétone-carboglace (6)
   - Piège à K_2CO_3 (7)

e) Instruments de mesure et contrôle :
   - Débitmètre (A) Brooks Instrument, tube R-2.15A, bille en verre
   - Zimmerstat (B) et Thermomètre (B') pour le contrôle de la température du préchauffage.
   - Pyromètre et Thermocouple (Fer-Constantan) (C)

MODE OPERATOIRE.-

Le mode opératoire que nous avons adopté après les essais préliminaires a été le suivant :

Par l'ampoule à robinet (1) on introduit goutte à goutte l'acétate dans le tube de préchauffage (2) qui est maintenu à une température de 200-220°C. Les vapeurs produites sont entrainées par un courant d'azote à travers le réacteur tubulaire (4) chauffé sur un longueur de 40 cm. par le four éléctrique (3) . La mesure de la température du réacteur est faite au moyen d'un thermocouple connecté au pyromètre (C). Les vapeurs sont condensées à la sortie par un système de condenseurs (5) et de pièges (6) .

Pour chaque manipulation nous utilisons de 5 à 15 cm^3 d'acétate .

L'extraction et la purification du produit sont décrites dans le § IV-4 .

NOTA.- La température du réacteur est stabilisée pendant 4 h. au minimum avant la réaction .

III-2.3 ANALYSE DES PRODUITS .-

a) Analyse Qualitative .-

Les produits de la réaction ont été identifiés principalement par chromatographie en phase gazeuse, en injectant le produit supposé présent dans le mélange étudié, dans différentes colonnes et conditions d'analyse.

Ces analyses ont été réalisées sur un chromatographe F & M 700 à catharomètre.

Ainsi, nous avons identifié :

1.- Les produits normaux de la réaction de pyrolyse: le vinyl éther, l'acide acétique et l'acetate qui n'a pas réagi.
2.- Les produits secondaires dont la présence et les proportions dépendent des conditions de réaction: acétate vinylique, éthanol, acétaldéhyde, eau, éther éthylique, anhydride acétique (traces), éthyl monoglycol (traces).

En plus de l'identification par CPG, nous avons séparé les alcoyl-glycol-vinyl éthers afin de confirmer leur identité par des propriétés physiques telles que : point d'ébullition, densité, indice de réfraction; et par leur analyse par les méthodes spectrométriques suivantes:

- Spectrométrie Infra-rouge.
- Spectrométrie de Masse.
- Résonance Magnétique Nucleaire.

Les différents spectres sont présentés à la fin du chapitre.

Spectrométrie Infra-rouge .-

Les spectres IR des vinyl éthers préparés ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Infracord 137 . Les produits ont été étudiés à l'état pur entre deux lames de KBr.

On observe sur les spectres, les bandes caractéristiques des éthers vinyliques (72-74):

3100 cm^{-1} (3-band.)	- ν CH	1203 cm^{-1}	- ν C-O
1615 ± 10	- ν C=C	965 "	- π C-H
1321 ± 5	- δ C-H	815 "	- π CH_2

Spectrométrie de Masse .-

Nous avons utilisé un appareil A.E.I. type M.S. 9 à double focalisation.

Les spectres de masse des produits ont été éffectués à 12 eV et à 70 eV.

Les pics moléculaires correspondent bien aux produits supposés .

Résonance Magnétique Nucléaire .-

Les spectres RMN ont été enregistrés à 100 MHz/s au moyen d'un instrument Varian HA-100 .

Le solvant utilisé a été le tétrachlorure de carbone.

Les spectres obtenus correspondent bien aux produits supposés :

a b c d e
$CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH=CH_2$

a b c d e f
$CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH=CH_2$

δ ppm	a	b	c	d	e	f
	1,12	3,4	3,55	6,31	3,95	
	0,925	1,4	3,45	3,6	6,32	3,95

Le déplacement chimique peu commun pour une double liaison terminale sur la chaîne ($\delta_{CH_2=}$ = 3,95 ppm.) a été déjà rapporté et étudié par diverses auteurs (75-79) .

Tous les spectres (IR, de masse et RMN) sont identiques à ceux obtenus pour les produits préparés selon les méthodes décrites dans le Chapitre I.

b) Analyse Quantitative .-

L'analyse quantitative a été effectuée par CPG .

La fraction analysée pour chaque réaction a été celle recueillie lorsque toutes les conditions étaient bien stabilisées.

Calcul de la Sélectivité .-

Les quantités relativement faibles d'acétate traitées et les basses conversions généralement obtenues, rendaient difficile la séparation

efficace de la partie transformée (fraction legère) et de la partie non transformée (fraction lourde).

Etant le nombre très élevé de manipulations que nous devions faire, nous avons considéré qu'il serait plus exact et pratique d'effectuer les analyses chromatographiques directement sur le mélange collecté et tout de suite après chaque réaction, pour minimiser le risque de décomposition et de pertes, principalement des produits volatils.

La sélectivité est définie par le rapport de la partie d'acétate transformée en vinyl éther à la quantité totale d'acétate convertie. Nous l'avons toujours exprimée en pourcentage molaire :

$$S = \frac{M_t}{M_c} \times 100$$

S = % sélectivité molaire .

M_t= nombre de moles d'acétate transformées en vinyl éther.

M_c= nombre de moles d'acétate converties.

Nous avons calculé ce rapport à partir de la surface des pics sur le chromatogramme.

Les surfaces des pics ont été mesurées à l'aide d'un intégrateur éléctronique Kent Cromalog 2 , et puis corrigées par les facteurs de réponse correspondants.

Nous avons déterminé les différentes réponses relatives de façon à avoir tous les résultats exprimés directement en moles.

Ces facteurs ont été utilisés de la manière suivante:

- La surface du pic divisée par le facteur molaire de réponse donne la surface réelle.

$$A_1 = \frac{a_1}{f_1}$$

- Si nous normalisons ces valeurs réelles, nous obtenons le pourcentage molaire de chaque composant (80).

Nous calculons les facteurs de réponse en faisant plusieurs injections d'un mélange de composition connue, formé de la substance à étudier et d'un produit étalon dont nous conaissons le facteur de réponse molaire indiqué dans la littérature (80).

L'expression utilisée pour ce calcul est :

$$f_1 = f_2 \frac{a_1}{a_2} \cdot \frac{M_2}{M_1}$$

A_j = surface corrigée du pic correspondant
a_j = surface du pic sur le chromatogramme
f_j = facteur de réponse du produit correspondant
M_j = nombre de moles du produit correspondant.

Enfin, pour le calcul de la selectivité il faut faire la remarque suivante :

- Pour chaque mole d'acétate transformée il y aura deux moles de produits (1 mole du vinyl éther et 1 mole de l'acide acétique) :

$$\underset{\text{(acetate)}}{A} = \underset{\text{(vinyl éther)}}{B} + \underset{\text{(ac. acétique)}}{C}$$

$$\text{1 mole} \rightarrow \text{1 mole} + \text{1 mole}$$

Donc pour déterminer par chromatographie la quantité molaire d'acetate transformée, nous n'avons pas tenu compte de la surface du pic de l'acide acétique, mais uniquement de celles du vinyl éther et des sous-produits.

Par conséquent l'expression finale pour le calcul de la sélectivité en vinyl éther sera :

$$S = \frac{A_{v.e.}}{A_{v.e.} + A_{s.p.}} \times 100$$

$A_{v.e.}$ = surface corrigée du pic du vinyl éther

$A_{s.p.}$ = surface corrigée des pics des sous-produits.

Calcul de la Conversion .-

La conversion est donnée par le rapport de la partie d'acétate transformée à la quantité totale d'acétate mise en oeuvre.

Nous l'avons aussi exprimée en pourcentage molaire:

$$C = \frac{M_c}{M} \times 100$$

C = % conversion molaire

M_c = nombre de moles d'acétate transformées

M = nombre total de moles d'acétate mises en oeuvre.

A partir du chromatogramme qui nous a servi pour déterminer la sélectivité, nous avons :

$$C = \frac{A_{v.e.} + A_{s.p.}}{\Sigma A_T} \times 100$$

ΣA_T = surface totale corrigée de tous les pics (sauf celui de l'acide acétique) = $A_{v.e.} + A_{sp.} + A_{ant.}$

$A_{ant.}$ = surface corrigée de l'acétate non transformé.

III-2.4 PRODUITS SECONDAIRES .-

D'après les analyses qualitatives effectuées nous pouvons proposer, pour l'éthyl-glycol-vinyl éther, le schéma de décomposition suivant :

R = $EtOCH_2CH_2$-

1) $ROCH{=}CH_2 + CH_3COH \longrightarrow ROH + CH_3CO{\cdot}CH{=}CH_2$

2) $EtOCH_2CH_2OH \xrightarrow{\Delta} EtOH + CH_3CH$

$EtOH \xrightarrow{\Delta} \frac{1}{2}Et_2O + \frac{1}{2}H_2O$

3) $ROCH{=}CH_2 + H_2O \longleftrightarrow ROH + CH_3CH$

4) $2\ CH_3COH \xrightarrow{\Delta} (CH_3CO)_2O + H_2O$

La réaction (1) semble être la première à se dérouler après la formation du vinyl éther, car on ne trouve que ces deux sous-produits lorsqu'on obtient des sélectivités $> 94\%$.

Au dessous de cette sélectivité commencent à apparaître les produits de décomposition de l'éthyl monoglycol (2) et d'hydrolyse du vinyl éther (3) .

La dernière réaction (4) a lieu à des températures $> 510°C$. Lorsqu'on travaille dans le domaine expérimental des sélectivités $> 80\%$ l'anhydryde acétique ne semble pas être présent.

III-3 ESSAIS PRELIMINAIRES

Les réactions décrites par la suite ont été effectuées à partir de l'acétate d'éthyl diglycol, d'une pûreté de $> 99\%$, dans un réacteur en pyrex de 2,8 cm. de diamètre chauffé sur 40 cm. de sa longueur.

Pour les séries I et II le réacteur a été rempli de morceaux de verre de 0,5 x 3 cm. .

a) SERIE I

Cette première série de réactions nous a permis d'observer l'influence d'une pression inférieure à la pression atmosphérique. Nous avons fait quatre expériences à 360, 435, 460 et 500°C. sous vide de 20 mm. de Hg.

Resultats.- Nous observons: (1) La formation d'une série de produits secondaires (notamment de craquage); la conversion maximale a été de 15% avec une sélectivité maximale de 30% . (2) Dans les deux premiers cas la conversion a été négligeable .

Pour minimiser le risque de formation de produits indésirables nous effectuerons toutes les réactions suivantes à la pression atmosphérique en utilisant l'azote comme gaz vecteur.

b) SERIE II

Dans le but de déterminer le domaine de température optimale et de trouver le mode opératoire adéquat, nous avons effectué une autre série de dix expériences à partir desquelles nous avons tiré les conclusions suivantes :

1.- A une température inférieure à 450°C , la transformation est négligeable.

2.- Les meilleurs résultats en ce qui concerne la sélectivité sont obtenus aux environs de 510°C .

3.- A une température supérieure à 525°C, la transforma-

tion est assez élevée, mais la sélectivité en vinyl éther est très faible et on commence à observer un dépôt de carbone sur les parois du réacteur et du garnissage.

Nous travaillerons donc entre ces limites de température.

c) SERIE III

Choix du Garnissage .-

Nous avons essayé six types différents de garnissage dans les conditions suivantes :

- Température (T) = 510°C
- Débit d'azote (N) = 40 lt/h
- Débit d'acetate (G) = 30 g/h .

Les résultats obtenus sont :

S E R I E I I I			
Exp. No.	Type de Garnissage	S	C
14	Billes pyrex (1cm. ∅)	57,0	7,25
15	Spirales pyrex	49,0	14,20
16	Pierre ponce	26,8	56,0
17	Morceaux de tube de verre pyrex (o,5 x 3,cm.)	68,0	7,1
18	Réacteur vide	50,0	17,5
19	Anneaux Raschig (1cm ∅)	66,0	6,4

Nous choisisons alors les morceaux de tube de verre pyrex qui nous donnent la meilleure sélectivité.

III-4 INFLUENCE DES FACTEURS PRINCIPAUX

Une fois déterminé le type de garnissage, trois facteurs semblent avoir une action significative sur la réaction, d'après les essais préliminaires et d'autres études antérieures (61-65, 81, 82).

- La température (T)
- Le débit d'azote (N)
- Le débit d'acétate(G)

Un autre facteur qui paraît important est le temps de séjour; cependant celui-ci est une fonction du volume du réacteur, de sa température et du débit de gaz vecteur (82).

Nous pouvons calculer le temps de séjour d'une façon suffisamment approchée par l'équation employée par Scheer, Kooyman et Sixma(68)

$$t = \frac{V\ T_m\ P}{N\ P_m\ T}$$

V = volume du réacteur
T_m = température dans le débimètre du gaz vecteur
P = pression dans le réacteur
N = débit volumique du gaz vecteur
P_m = pression dans le débimètre
T = température du réacteur.

Dans notre cas, nous avons $P = P_m$

Nous travaillerons donc avec les trois conditions initiales ci-dessus (T,N,G).

Dans le but de confirmer l'influence de ces trois facteurs, nous effectuons trois séries d'expériences en faisant varier chaque fois unedes paramètres et en gardant les deux autres constants.

Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux suivants:

SERIE _IV

Conditions : N = 30 lt/h ; G = 30 g/h ; T = variable

Exp. No.	Température °C	S	C
20	465	65,3	1,80
21	490	63,3	4,03
22	520	49,3	15,40
23	550	31,0	35,47

SERIE _V_

Conditions : T = 520°C ; G = 30 g/h ; N = variable

Exp. No.	Débit d'azote	S	C
25	12	30,5	32,7
26	20	44,3	17,4
27	35	64,0	8,9
28	45	75,0	5,6

SERIE _VI _

Conditions: T = 520°C ; N = 30 lt/h ; G = variable

Exp. No.	Débit d'acétate	S	C
29	20	66,0	8,1
30	40	62,5	8,9
31	60	61,0	9,0
32	100	52,5	9,0

A partir de ces résultats, nous avons tracé les courbes correspondantes (figs. 2, 3 et 4) qui nous permettent de mieux visualiser les phénomènes et aussi de délimiter un certain domaine préférentiel dans lequel nous obtenons les meilleures sélectivités :

TEMPERATURE	(T)	490 - 520° C
DEBIT D'AZOTE	(N)	25 - 35 l/h
DEBIT D'ACETATE	(G)	10 - 30 g/h

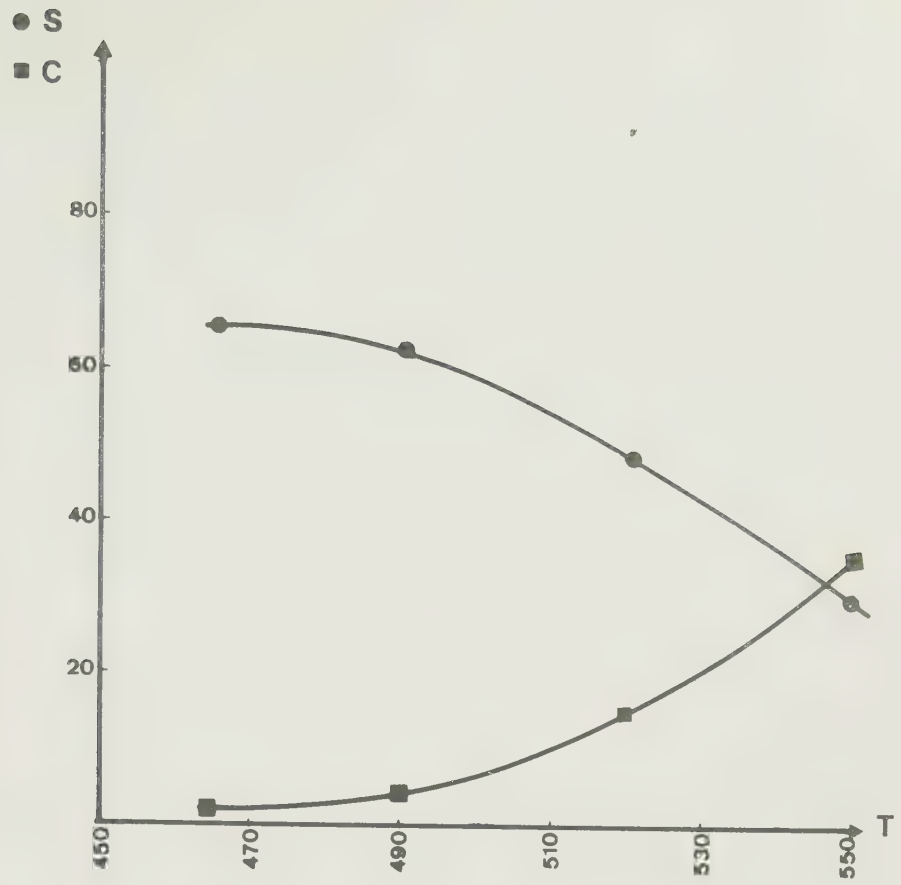


fig. 2 SERIE IV

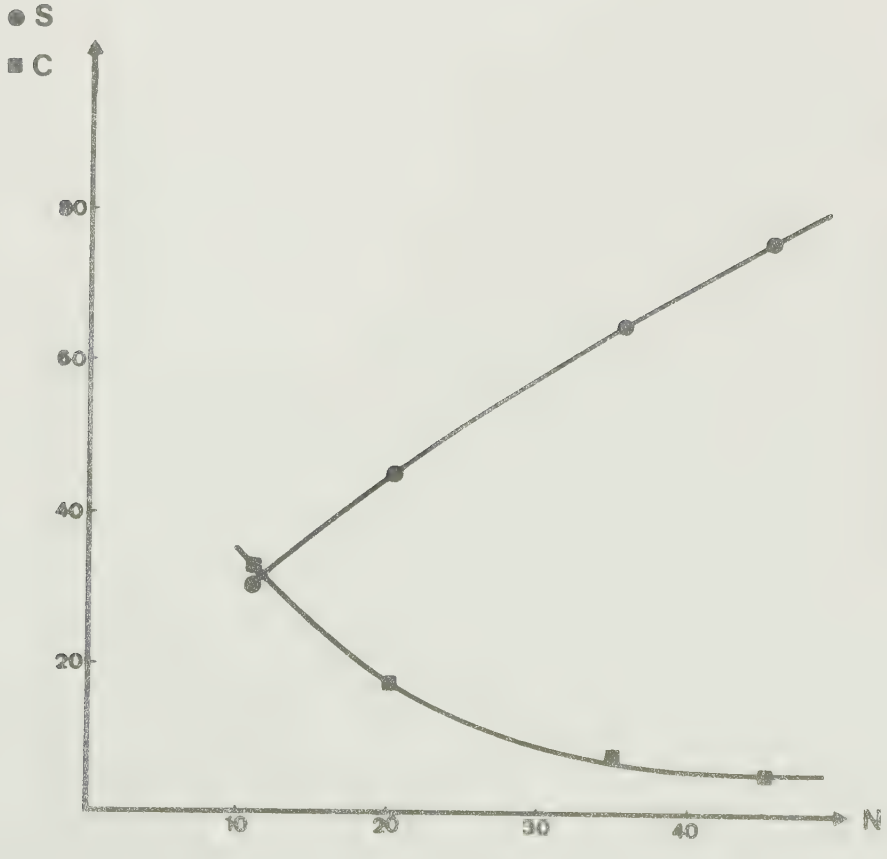


fig. 3 SERIE V

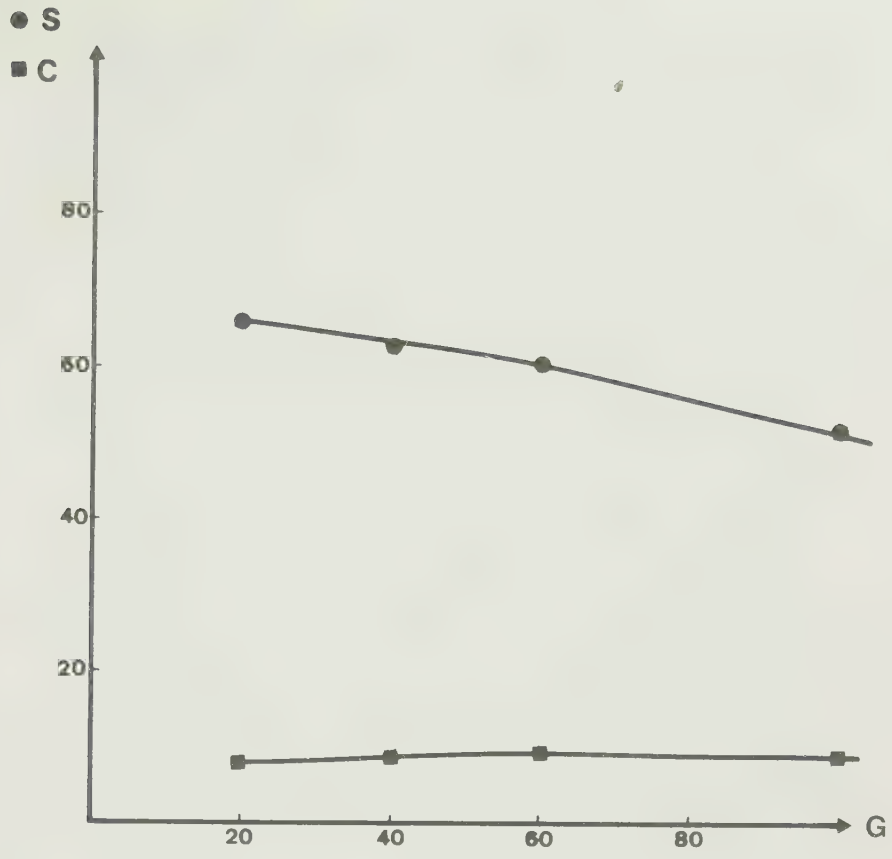
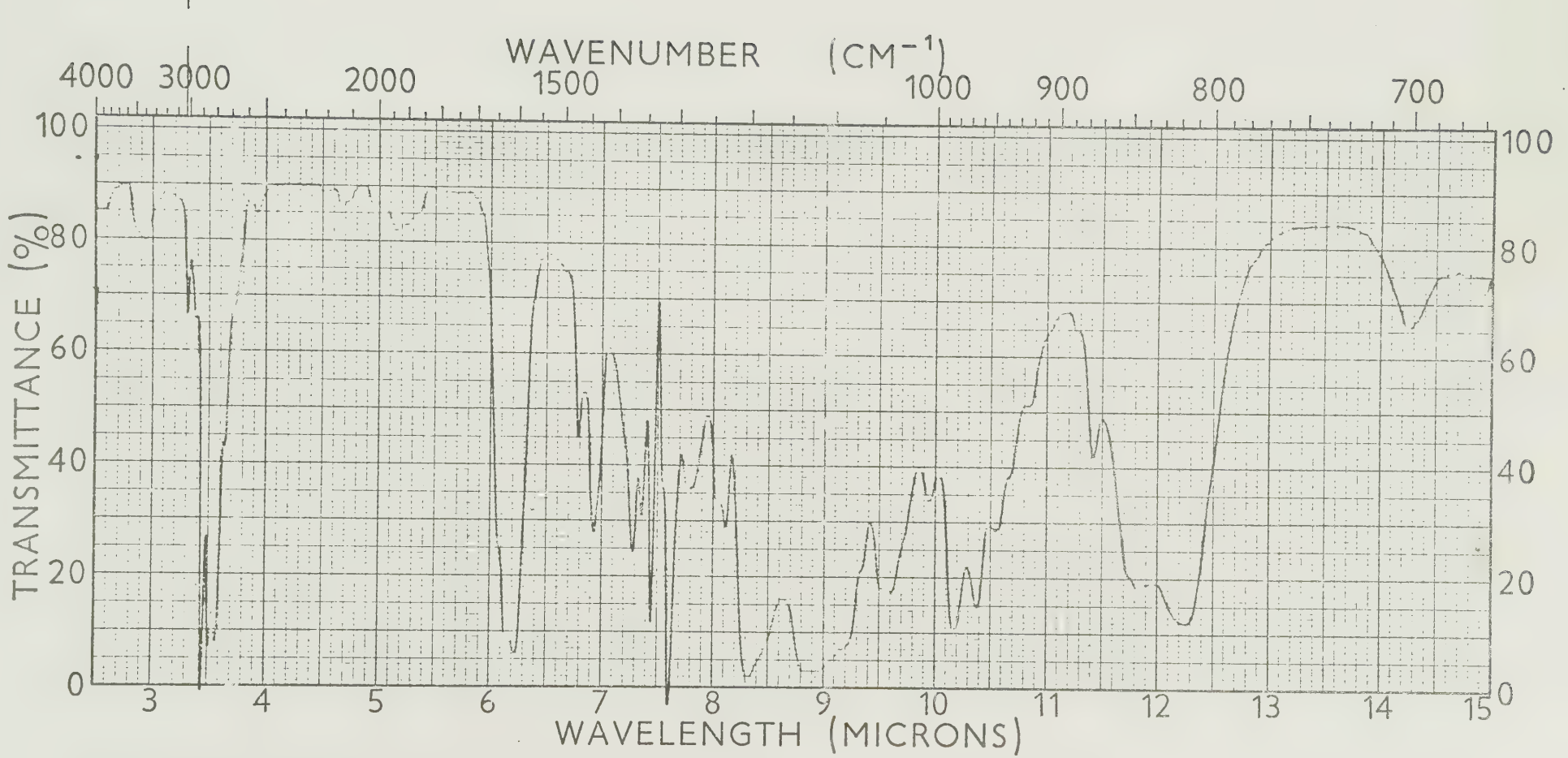
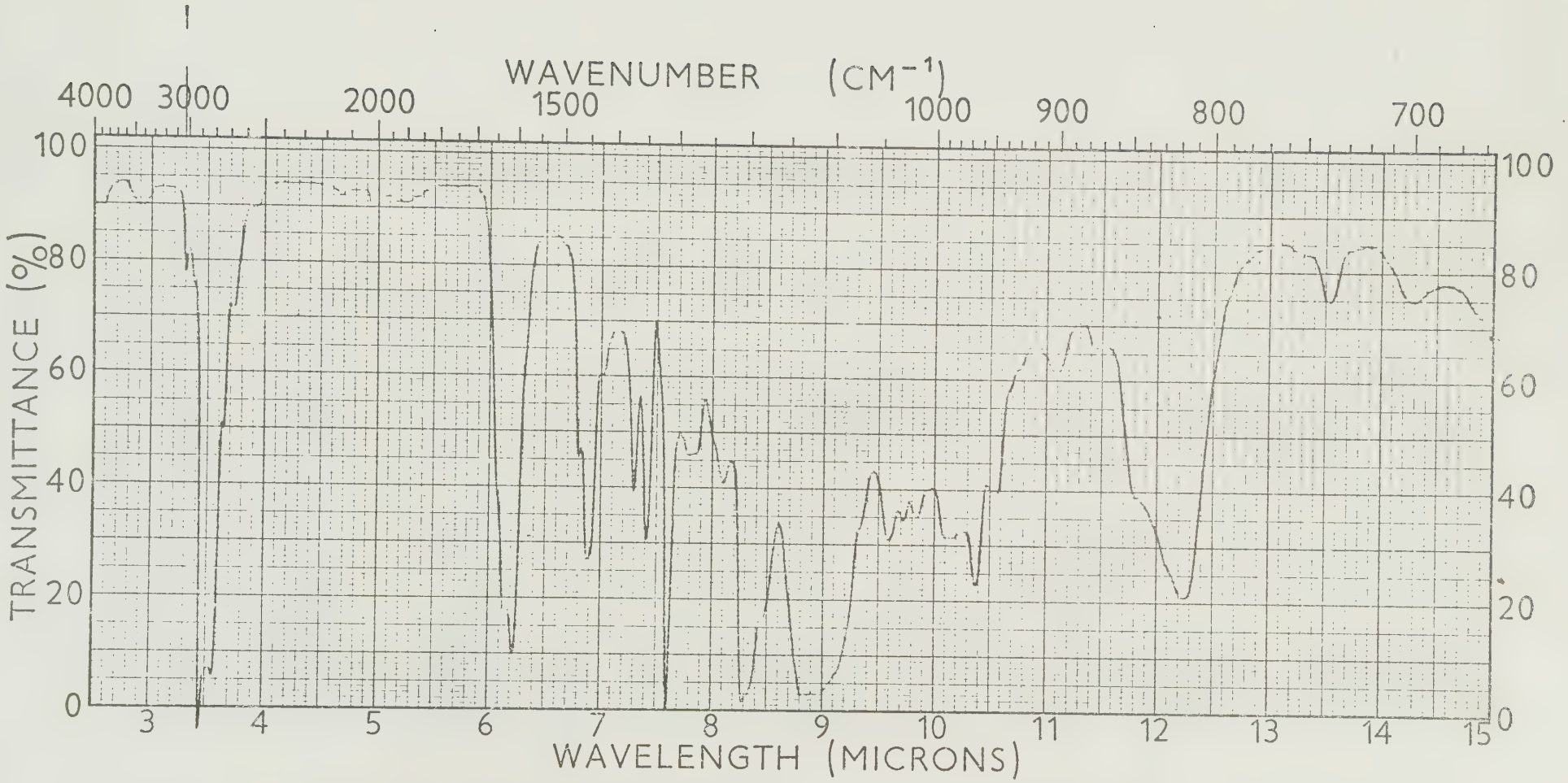


fig.4 SERIE VI



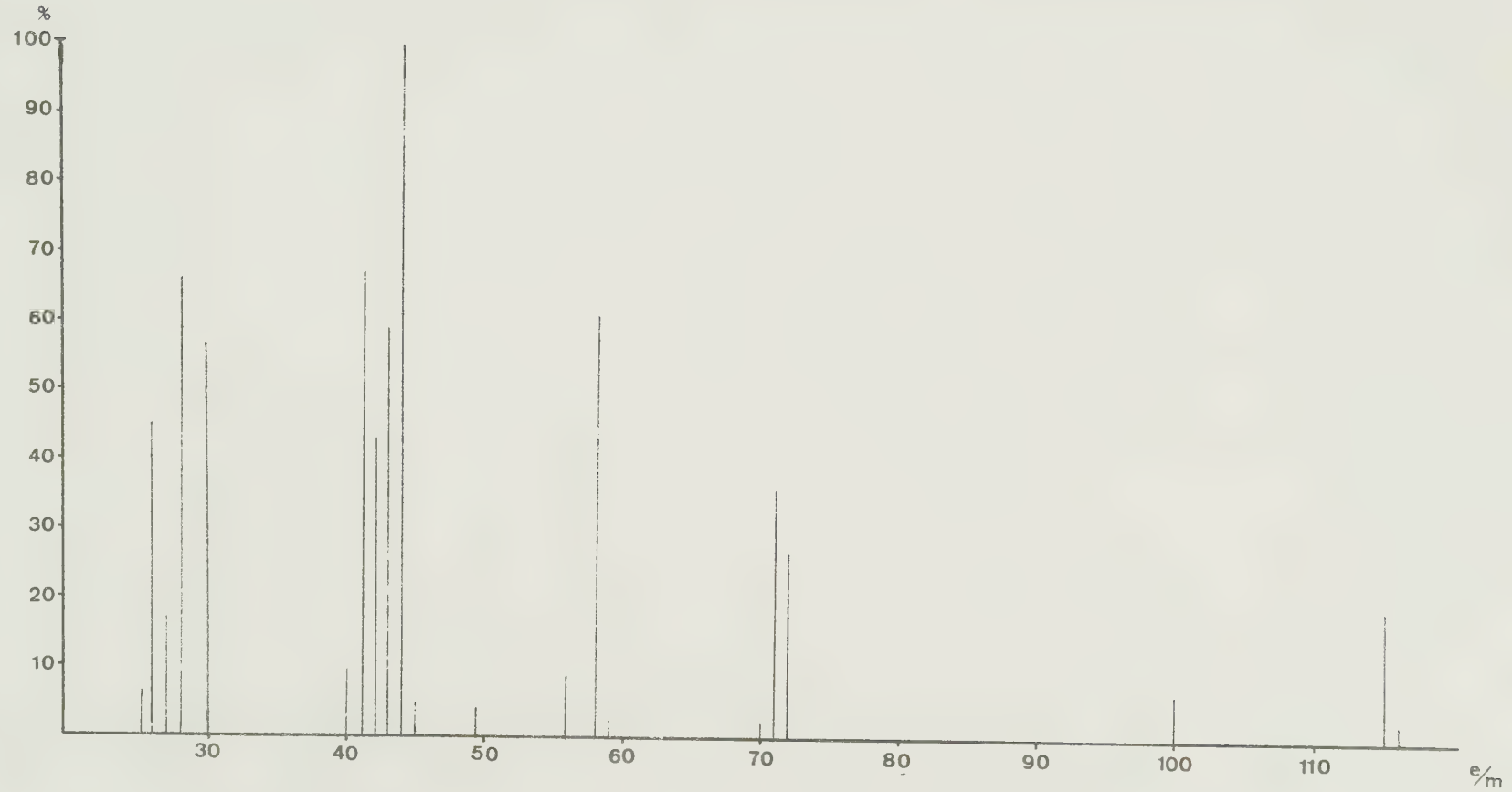
SPECTRE IR DE L'ETHYL-GLYCOL-VINYL ETHER

fig.5



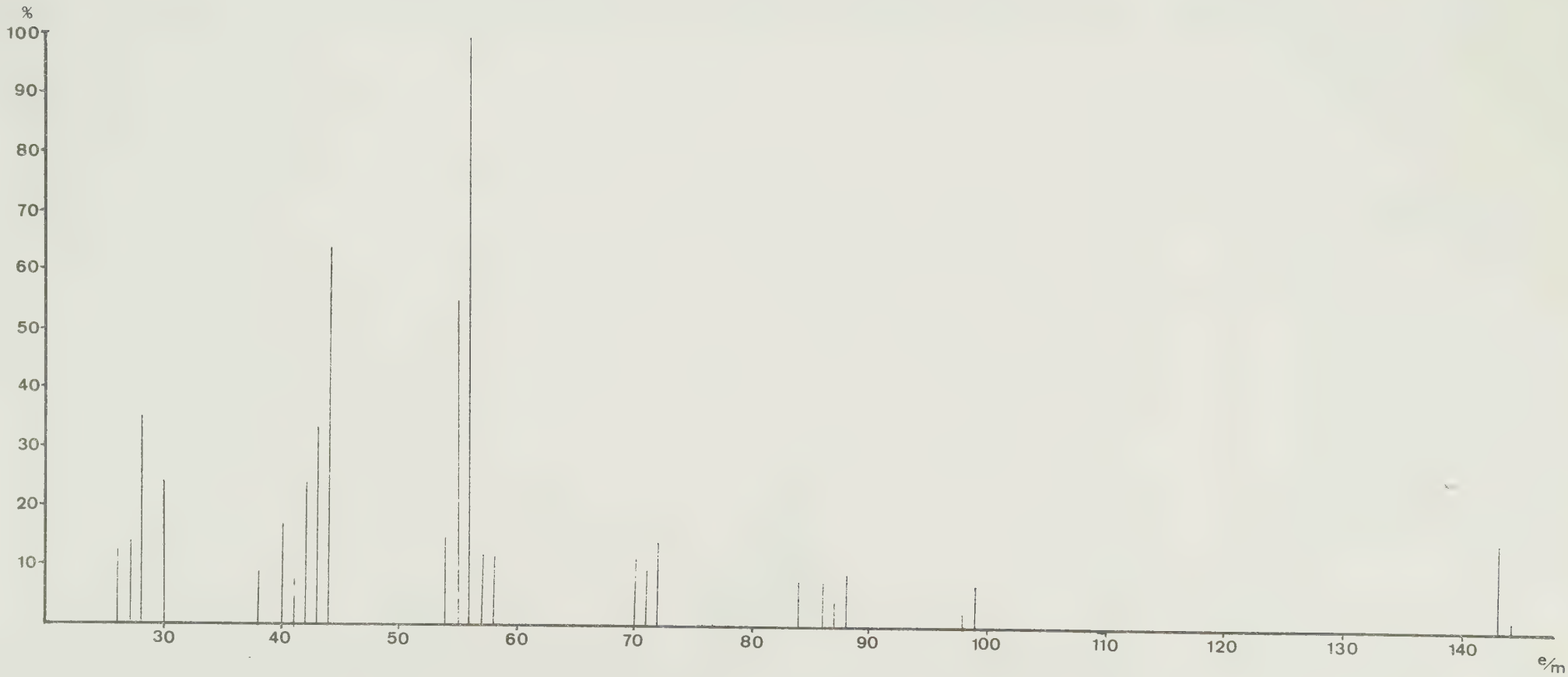
SPECTRE IR DU BUTYL-GLYCOL-VINYL ETHER

fig. 6



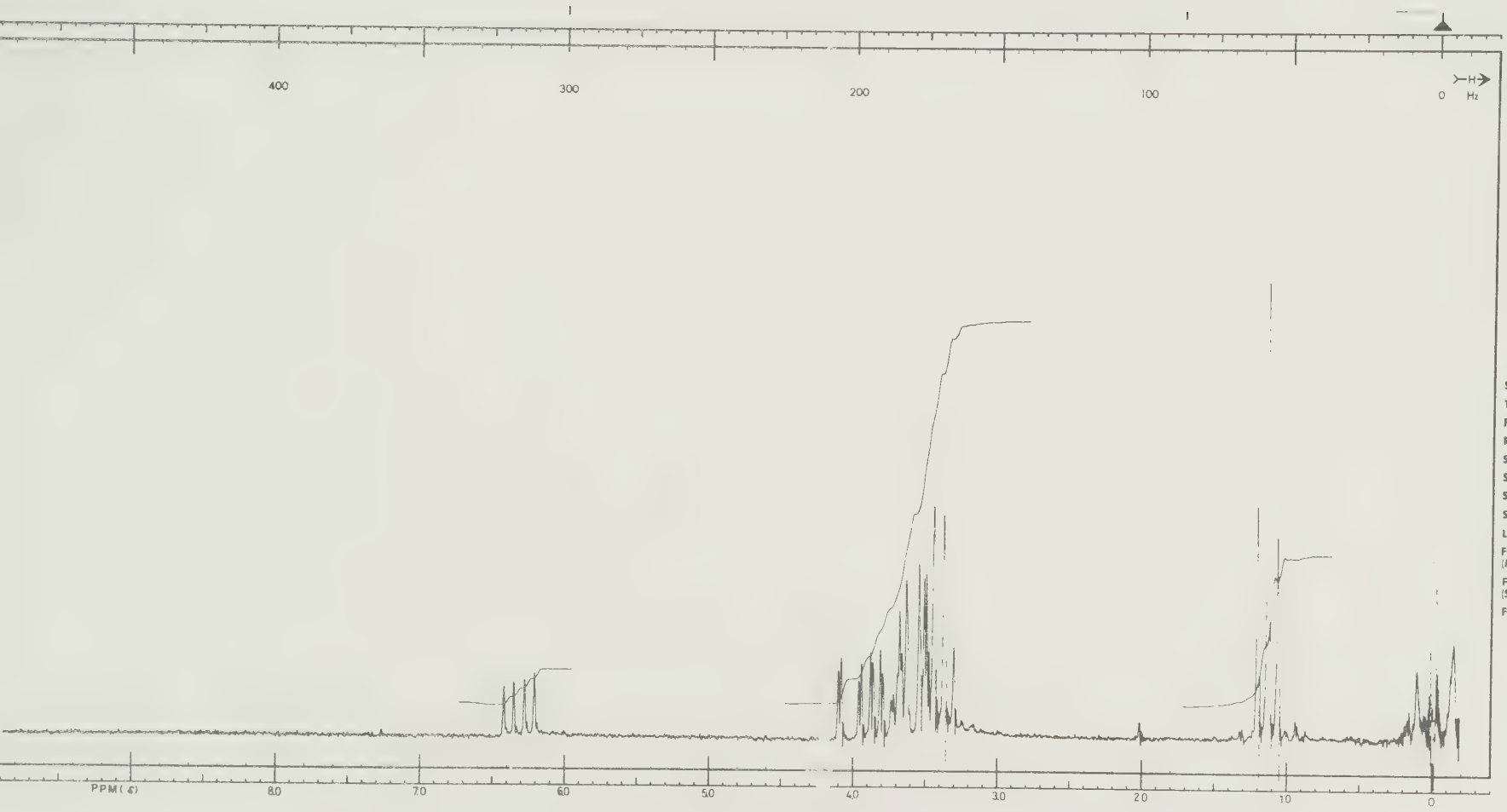
SPECTRE DE MASSE DE L'ETHYL-GLYCOL-VINYL ETHER

fig. 7



SPECTRE DE MASSE DU BUTYL-GLYCOL-VINYL ETHER

fig. 8



HA-100 SPECTRUM

100 MHz NMR
SPECTRUM NO.

OPERATOR: DATE:

SAMPLE:

$EtOCH_2CH_2OCH{=}CH_2$

SOLVENT	CCl_4			
TEMPERATURE				°C
FREQ. RESPONSE				Hz
R.F. ATTENUATOR				db
SWEEP TIME	500			sec
SWEEP WIDTH	1000			Hz
SWEEP OFFSET	1000			Hz
SPECTRUM AMP.				
LOCK SIGNAL	TMS			
FIELD MILLIGAUSS (MAN. OSC. FREQ.)				m. gauss
FIELD MILLIGAUSS (SWEEP FREQ.)				m. gauss
FIELD SWEEP		FREQ. SWEEP		

VARIAN associates

CHART S-100A

PRINTED IN U.S.A.

fig. 9

CHAPITRE IV

OPTIMISATION

O P T I M I S A T I O N

IV-1 PLAN D'EXPERIENCE

Cette section a pu être réalisée grâce à la précieuse collaboration de M.M. R. PHAN-TAN-LUU et D. MATHIEU du Centre de Calcul de la Faculté des Sciences de Marseille-St. Jérôme .

IV-1.1 INTRODUCTION .-

Les plans expérimentaux sont définis comme les structures des expériences à mener dans le but d'établir avec précision leur ordonnancement pour que les résultats obtenus soient exploitables.

De même, ils permettent de déterminer l'influence de certains facteurs sur des éléments de base.

Par "l'analyse de la variance" qui est sans doute la partie la plus importante des statistiques, on peut discerner, parmi les résultats obtenus, la part de variation dûe aux facteurs contrôlés et celle dûe à la dispersion des éléments de base et d'établir ainsi des plans expérimentaux .

Les plans d'expériences sont alors conçus de telle sorte que, dans une seule expérience globale, on puisse combiner l'action mutuelle de tous les facteurs contrôlés.

Ils sont également construits de façon à obtenir la meilleure efficacité avec le nombre minimal d'essais expérimentaux.

Dans cette partie de notre travail, nous avons d'abord établi un plan d'expérience factoriel, basé sur les résultats antérieurs. Ensuite, par l'analyse de la variance nous déterminons les effets de chacun des facteurs, ainsi que leurs interactions.

Nous faisons enfin une étude des modèles et nous recherchons le maximum en sélectivité par la méthode de Box et Wilson (83).

Une deuxième méthode statistique d'optimisation, beaucoup plus simple, a été appliquée lorsque nous avons étudié postérieurement l'influence du diamètre du réacteur.

IV-1.2 PLAN D'EXPERIENCE FACTORIEL.-

Pour étudier l'influence d'un facteur, on doit donner à ce facteur différentes valeurs qu'on appelle NIVEAUX .

D'après les résultats du paragraphe (III-4) qui nous ont permis de délimiter la région expérimentale, nous avons établi le plan d'expérience factoriel en donnant aux niveaux des facteurs étudiés les valeurs suivantes :

FACTEUR	NIVEAUX		
	1	2	3
T	515°C	505°C	495°C
N	25 l/h	30 l/h	35 l/h
G	10 g/h	20 g/h	30 g/h

Nous effectuons chaque expérience en double pour obtenir une estimation de la variance.

Nous mesurons chaque fois:

- La sélectivité (S)
- La conversion (C)

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant:

TABLEAU DE RESULTATS DU PLAN D'EXPERIENCE FACTORIEL

CONDITIONS		EXP No.	SERIE VII		EXP No.	SERIE VIII		MOYENNE	
TEMPERATURE = 515°C.									
N(l/h)	G(g/h)		S	C		S	C	$\bar{S}$	$\bar{C}$
	10	33	67,0	14,8	60	68,5	14,3	67,7	14,5
25	20	34	55,1	17,1	61	53,1	17,0	54,0	17,0
	30	35	45,3	20,5	62	50,2	19,4	47,7	19,9
	10	36	65,0	13,7	63	69,6	12,9	67,3	13,3
30	20	37	55,5	15,9	64	58,0	15,5	56,7	15,7
	30	38	52,6	16,9	65	55,2	16,3	53,9	16,6
	10	39	70,1	11,0	66	74,0	10,7	72,0	10,9
35	20	40	62,5	12,1	67	66,2	11,6	64,3	11,8
	30	41	57,4	12,8	68	58,7	12,0	58,0	12,4
TEMPERATURE = 505°C									
N(l/h)	G(g/h)								
	10	42	67,7	11,8	69	68,5	12,1	68,1	11,9
25	20	43	62,2	13,9	70	60,5	13,0	61,3	13,4
	30	44	55,7	14,5	71	51,2	14,4	53,4	14,4
	10	45	77,8	9,8	72	70,3	9,4	74,0	9,6
30	20	46	63,3	11,3	73	60,5	11,7	61,9	11,5
	30	47	59,3	10,1	74	57,6	10,7	58,4	10,4
	10	48	79,0	7,8	75	83,0	8,4	81,0	8,1
35	20	49	72,9	7,5	76	73,0	8,8	73,0	8,2
	30	50	72,7	7,4	77	64,9	9,0	68,8	8,2

/.....

TABLEAU DES RESULTATS DU PLAN D'EXPERIENCE FACTORIEL (Suite)

CONDITIONS		EXP No.	SERIE VII		EXP No.	SERIE VIII		MOYENNE	
TEMPERATURE = 495° C									
N(l/h)	G(g/h)		S	C		S	C	$\bar{S}$	$\bar{C}$
25	10	51	70,1	9,2	78	73,4	8,9	71,7	9,0
	20	52	62,1	10,5	79	61,0	9,2	61,5	9,9
	30	53	54,5	10,6	80	57,0	9,8	55,7	10,2
30	10	54	78,6	7,1	81	82,4	6,5	80,5	6,8
	20	55	71,0	7,2	82	69,5	7,0	70,25	7,1
	30	56	56,8	8,3	83	60,8	8,0	58,8	8,2
35	10	57	80,8	5,3	84	81,5	5,1	81,1	5,2
	20	58	74,8	5,3	85	77,8	5,6	76,3	5,5
	30	59	71,3	5,5	86	69,3	6,0	70,3	5,8

IV-1.3 ANALYSE DE LA VARIANCE.-

A) PRINCIPLES FONDAMENTAUX

Les principes fondamentaux de cette méthode statistique sont les suivants :

1.- Additivité des Effets.- Chaque observation peut se décomposer en une somme d'effets:

Observation = ≤ effets rattachés aux facteurs contrôlés
+ ≤ effets aléatoires rattachés aux facteurs non contrôlés

2.- Hypothèses Fondamentales .- Comme toute méthode statistique, l'analyse de la variance n'est applicable que si certaines hypothèses sont verifiées .

Première Hypothèse .- L'espérance mathématique de la variable aléatoire résiduelle est nulle.

Deuxième Hypothèse .- Les variables aléatoires résiduelles sont mutuellement indépendantes.

Troisième Hypothèse .- Les variables aléatoires résiduelles ont la même variance . Cette hypothèse est la plus importante.

Quatrième Hypothèse .- Les variables résiduelles sont distribuées normalement .

3.- Caractères des Facteurs .- Si la caractéristique étudiée constitue une variable aléatoire independante, distribuée normalement avec une variance: $Var = \sigma^2$

le modèle aléatoire s'écrit :

$$X_{tJ} = A + U_t + Z_{j(t)}$$

et l'hypothèse testée est:

$$Ho : \sigma_v^2 = 0$$

A = Terme constant, identique pour toutes les observations.

U_t = Effet associé au facteur fixe étudié.

$Z_{j(t)}$ = Effet aléatoire associé aux facteurs non contrôlés (erreur expérimentale) .

B) METHODES DE CALCUL

Les méthodes de calcul employées pour l'analyse de la variance sont décrites en détail dans la littérature (84).

Nous présentons ci-dessous les grandes lignes de la "stratégie" suivie dans notre étude:

Une fois vérifié les hypothèses fondamentales nous réalisons les étapes suivantes:

1.- Modèle .-

Nous avons un modèle à trois facteurs contrôlés, croisés; c'est-à-dire que chaque niveau d'un facteur est combiné avec tous les niveaux des autres facteurs.

Chaque observation est distribuée normalement avec une variance σ^2 et comme valeur une combinaison additive des effets correspondants aux différents facteurs :

$$X_{tilj} = \mu + U_t + v_i + y_l + \beta_{ti} + \gamma_{tl} + \delta_{il} + \lambda_{til} + Z_j(til)$$

où :

U_t , v_i , y_l : effets associés aux facteurs I, II, ... (effets principaux)

β_{ti}, γ_{tl}, δ_{il} : effets des combinaisons possibles des facteurs (I,II), (I, III), (II, III) . (Interactions de ler. ordre)

λ_{til} : effets des combinaisons (I, II, III) .... (Interaction de 2d ordre)

$Z_j(til)$: effet aléatoire pour une combinaison de facteurs donnée.

$t = 1,2, \ldots k$ niveaux associés au facteur I

$i = 1,2, \ldots q$ niveaux associés au facteur II

$l = 1,2, \ldots r$ niveaux associés au facteur III

$j = 1,2, \ldots n$ observations dans une combinaison des différents facteurs.

2.- Estimation des Effets.-

Les effets sont déterminés en calculant les espérances mathématiques des différentes moyennes.

Les estimations que nous obtenons sont les suivantes :

EFFET	ESTIMATION
μ	$\bar{x}$
U_t	$\bar{x}_t... - \bar{x}$
v_i	$\bar{x}_{.i}.. - \bar{x}$
y_l	$\bar{x}..l. - \bar{x}$
β_{ti}	$\bar{x}ti.. - \bar{x}t... - \bar{x}.i.. + \bar{x}$
γ_{tl}	$\bar{x}t.l. - \bar{x}t... - \bar{x}..l. + \bar{x}$
δ_{il}	$\bar{x}.il. - \bar{x}.l.. - \bar{x}..l. + \bar{x}$
λ_{til}	$\bar{x}til. - \bar{x}ti.. - \bar{x}t.l. \bar{x}.il. + \bar{x}t... + \bar{x}.i.. + \bar{x}..l. - \bar{x}$
$Z_{j(til)}$	$xtilj - \bar{x}til$

$\bar{x}$: indique la moyenne de toutes les observations.

$\bar{x}t.$: indique la moyenne par rapport à tous les facteurs autres que t

A partir de ce tableau nous pouvons déterminer la Somme des Carrés des Ecarts de la façon suivante:

$$S_t = \Sigma_{tilj} (\bar{x}t... - \bar{x})^2 \quad ; \quad S_i = \Sigma_{tilj} (\bar{x}.i.. - \bar{x})^2 \quad ; \text{ etc..}$$

nous obtenons :

$$S = S_t + S_i + S_l + S_{ti} + S_{tl} + S_{il} + S_{til} + S_{j(til)}$$

3.- Espérance mathématique .-

Les espérances mathématiques des carrés moyens sont calculées à partir de la matrice suivante:

	t	i	l	j
$Z_{j(til)}$	1	1	1	1 - n/N
λ_{til}	1 - k/K	1- q/Q	1 - r/R	n
α_{il}	k	1- q/Q	1 - r/R	n
γ_{tl}	1 - k/K	q	1 -r/R	n
β_{ti}	1 - k/K	1 - q/Q	r	n
y_l	k	q	1 - r/R	n
v_i	k	1 - q/Q	r	n
U_t	1 - k/K	q	r	n

k, q, r: représentent le nombre de niveaux expérimentaux pour un facteur donné apparaissant dans l'effet étudié.

K, Q, R : représentent le nombre de niveaux de même facteur dans la population dont il est issu.

Une fois établi la matrice nous suivons les règles suivantes afin d'évaluer les espérances mathématiques :

a.- Pour chaque effet, nous ne tenons pas compte des colonnes contenant l'indice correspondant à l'effet étudié.

b.- Nous prenons chaque ligne contenant un effet portant tous les indices utilisés par l'effet étudié et nous la multiplions la variance correspondant à cet effet par tous les termes de cette ligne (en tenant compte de 1).

c.- Ensuite nous additionnons les termes correspondants à chaque ligne.

Ainsi nous aurons :

Pour un modèle à effets aléatoires où $k/K \simeq 0$ $q/Q \simeq 0$ $r/R \simeq 0$:

$$E\,[Mj(til)] = \sigma^2$$
$$E\,[Mtil] = n\sigma^2\lambda + \sigma^2$$
$$E\,[Mtl] = nq\sigma^2\gamma + n\sigma^2\lambda + \sigma^2$$
$$E\,[Mi] = nqr\sigma^2v + nr\sigma^2\beta + nk\sigma^2\alpha + n\sigma^2\lambda + \sigma^2$$

, et ainsi de suite.

Pour un modèle à effets fixes, nous avons : $k/K = 1$; $q/Q = 1$; $r/R = 1$
Les espérances mathématiques seront donc:

$E\ [m_j(til)] = \sigma^2$
$E\ [m_{til}] = nr\langle\sigma^2\lambda\rangle + \sigma^2$
$E\ [m_{tl}] = nq\langle\sigma^2\gamma\rangle + \sigma^2$
$E\ [m_i] = nkr\langle\sigma^2 v\rangle + \sigma^2$

etc.,

4.- Degrés de Liberté .-

Les coefficients de la variance résiduelle σ^2 sont appelés "degrés de liberté".

Ils peuvent être calculés à partir des coefficients de la matrice des espérances mathématiques :

Le degré de liberté pour un effet donné est égal au produit de ces indices diminués de 1 si l'indice consideré n'est pas entre parenthèses :

	DEGRES DE LIBERTE
$z_{j(til)}$	kgr (n - 1)
λ_{til}	(k - 1)(q-1)(r-1)
δ_{il}	(q-1)(r-1)
γ_{tl}	(k-1)(r.-1)
β_{ti}	(k-1)(q-1)
y_l	r - 1
v_i	q - 1
U_t	k - 1

5.- Etude Quantitative des Effets .-

La séparation des effets a été faite par la méthode de Tukey (85).

C) RESULTATS - INTERPRETATION

Etant donné la complexité des calculs, l'étude de l'analyse de la variance a été effectuée sur ordinateur.

Les résultats numériques de cette analyse sont présentés dans les tableaux suivants :

TABLEAU D'ANALYSE DE LA VARIANCE

ETUDE DE LA SELECTIVITE

EFFET	SOMME DES CARRES	D.L.	CARRE MOYEN	RAPPORT	SIGNIF.
TEMPERATURE	0.82262133E 03	2	0.41131066E 03	67.5576	***
AZOTE	0.12097844E 04	2	0.60489221E 03	99.3533	***
ACETATE	0.21702998E 04	2	0.10851499E 04	178.2355	***
T * N	0.68709671E 02	4	0.17177417E 02	2.8213	*
T * G	0.19707366E 02	4	0.49268417E 01	0.8092	
N * G	0.49069351E 02	4	0.12267337E 02	2.0149	
T * N * G	0.74449303E 02	8	0.93061504E 01	1.5285	
RESIDU	0.16438381E 03	27	0.60882892E 01		
TOTAL	0.45790224E 04	53			

ETUDE DE LA CONVERSION

EFFET	SOMME DES CARRES	D.L.	CARRE MOYEN	RAPPORT	SIGNIF.
TEMPERATURE	0.46619903E 03	2	0.23309951E 03	967.8233	***
AZOTE	0.21986059E 03	2	0.10993029E 03	456.4278	***
ACETATE	0.31835548E 02	2	0.15917774E 02	66.0902	***
T * N	0.51089420E 01	4	0.12772355E 01	5.3030	**
T * G	0.11656444E 02	4	0.29141101E 01	12.0993	***
N * G	0.85307223E 01	4	0.21326808E 01	8.8548	***
T * N * G	0.49134531E 01	8	0.61418163E 00	2.5500	*
RESIDU	0.65029306E 01	27	0.24084925E 00		
TOTAL	0.75460730E 03	53			

```
// JOB    0C15

LOG DRIVE   CART SPEC   CART AVAIL  PHY DRIVE
  0000        0C15        0C15        0000
                          03CC        0001
V2 M06   ACTUAL 16K  CONFIG  8K
// FOR
* IOCS(1132PRINTER)
*IOCS (DISK)
* ONE WORD INTEGERS

UNREFERENCED STATEMENTS
 7502
FEATURES SUPPORTED
 ONE WORD INTEGERS
 IOCS
CORE REQUIREMENTS FOR
 COMMON   3486  VARIABLES    84  PROGRAM   1272

 END OF COMPILATION
 // DUP
*DELETE              PHF13
CART ID 0C15   DB ADDR  40C0   DB CNT   00D0

*STORECI    WS  UA  PHF13    1
*FILES(1,FPHA0)
FILES ALLOCATION
   1 0128  0016  0C15 FPHA0
STORAGE ALLOCATION
R 41  0084 (HEX) WDS UNUSED BY CORE LOAD
LIBF TRANSFER VECTOR
 XMDS   1156
 FARC   1134
 FDIV   10E2
 NORM   1084
 IFIX   1088
 PAUSE  1072
 FMPYX  103E
 FADD   0FE3
 FSUB   0FD8
 SDF    0770
 FLDX   0F7A
 FSTOX  0F5E
 FDVRX  0FBE
 FLOAT  0FB2
 SDRED  0796
 SDCOM  07BF
 SDFX   0786
 SUBSC  0F94
 SDWRT  07F4
 FSTO   0F62
 FLD    0F7E
 PRNTZ  0E84
 SFIO   0B07
 SDFIO  07F9
SYSTEM SUBROUTINES
 ILS04  0CC4
 ILS02  0CB3
 ILS01  1174
      025C (HEX) IS THE EXECUTION ADDR
CART ID 0C15   DB ADDR  40C0   DB CNT   00D0
// XEQ PHA13
```

PROGRAMME POUR L'ETUDE

de l'ANALYSE de la VARIANCE

*** niveau de signification inférieur à 0,001 (très hautement significatif)

** Niveau de signification compris entre 0,01 et 0,001 (hautement si - gnificatif)

* niveau de signification compris entre 0,05 et 0,01 (significatif).

1) Etude de la Sélectivité

a.- Facteurs Principaux .-

Les différents facteurs étudiés ont un effet très hautement significatif ($\alpha < 1\ ‰$).

Température

Les trois niveaux de température choisis ont des effets si - gnificativement différents. Nous notons que le niveau 3 (T = 495°C) donne la sélectivité la plus grande.

Si nous décomposons la somme des carrés des écarts en composantes linéaires, nous remarquons que le dégré 1 est très hautement significatif ($\alpha < 1\ ‰$) et que le dégré 2 est significatif à 5 % .

Débit d'Azote

Les trois niveaux du débit d'azote ont aussi des effets significativement différents. Le niveau 3 (N = 35 l/h) donne la sélectivité la plus grande.

Si nous décomposons la somme des carrés des écarts en composantes linéaires; nous remarquons que le degré 1 est très hautement significatif ($\alpha < 1‰$) et que le degré 2 est significatif à α = 9 %.

Débit d'acétate

De même, les trois niveaux du débit d'acétate ont des effets significativement différents. Le niveau 1 (G = 10 g/h) donne la sélectivité la plus grande.

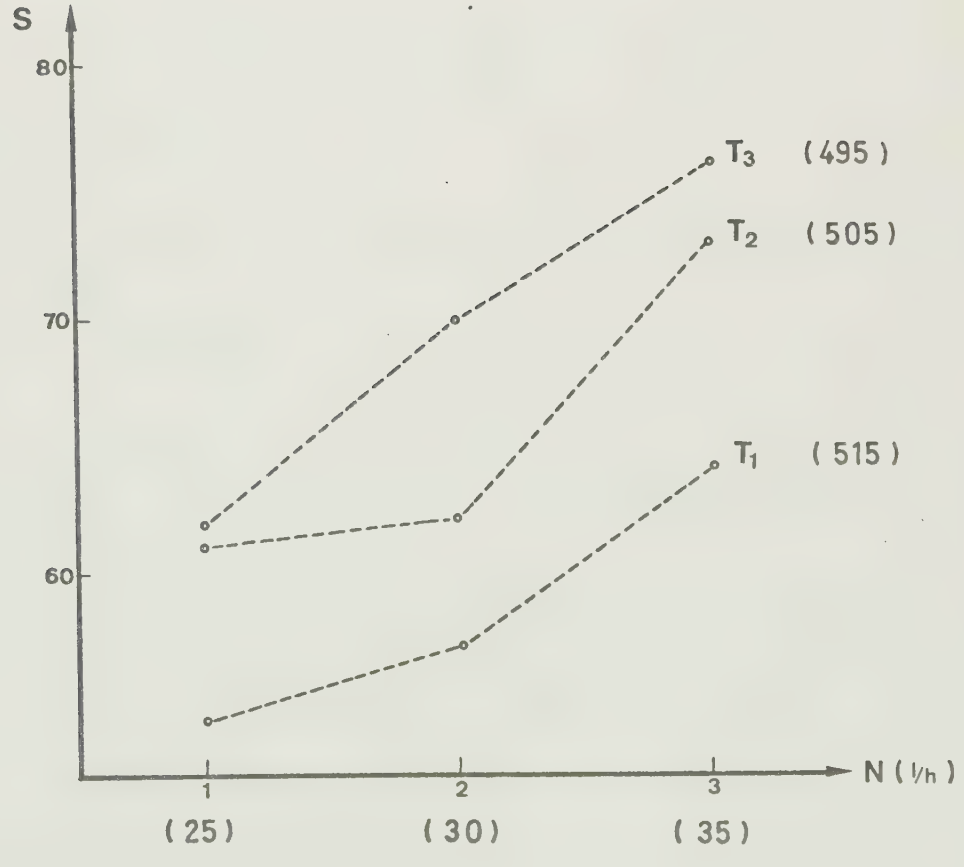
Si nous décomposons la somme des carrés des écarts en composantes linéaires, nous remarquons que le degré 1 est très hautement significatif ($\alpha < 1‰$) et que le degré 2 est significatif à 5% .

b.- Interaction .-

Seule l'interaction T x N a un effet significatif ($\alpha = 5\%$)
L'interaction N x G n'est pas significative à 5%, son niveau de signification est $\alpha \simeq 15\%$.
L'interaction T x G n'est pas significative.

Température - Débit d'Azote (T.N.)

Nous représentons graphiquement les différents effets .



Pour obtenir une sélectivité maximale nous devons travailler en donnant à N la valeur 35 l/h et

à T les valeurs 495 et 505°C.

La décomposition de la somme des écarts en composantes linéaires donne une signification à la composante T x N.

Débit D'Azote - Débit d'Acétate (N.G.)

L'interaction N.G. n'est pas significative au seuil de 5% . Nous remarquons toutefois que dans la décomposition de la somme des carrés des écarts en composantes linéaires N.G. est significatif à 5% .

c.- Etude du Modèle .-

D'après les résultats obtenus nous pouvons proposer le modèle suivant :

$$S = Bo + B_1T + B_2N + B_2G + B_3TN + B_4NG + B_5T^2 + B_6N^2 + B_7G^2$$

2) Etude de la Conversion

a.- Facteurs Principaux .-

Les différents facteurs étudiés ont un effet très hautement significatif ($\alpha < 1‰$).

Température

Les trois niveaux de température choisis sont significativement différents. Nous remarquons que la conversion varie dans le même sens que la température.

Si nous décomposons la somme des carrés des écarts en composantes linéaires, nous remarquons que le degré 1 est très hautement significatif ($\alpha < 1‰$) et que le degré 2 est significatif à 1% .

Débit d'Azote

De même, les trois niveaux du débit d'azote sont significa-

tivement différents.

La conversion varie en sens inverse du débit d'azote.

La décomposition de la somme des carrés des écarts en composantes linéaires ne donne une signification que pour le degré 1.

Débit d'Acétate

Les trois niveaux sont aussi significativement différents.

La variation de la conversion se fait en sens inverse de la variation du débit d'acétate.

La décomposition de la somme des carrés des écarts en composantes linéaires donne une signification importante au degré 1 ($\alpha < 1‰$) et une signification faible ($\alpha = 8\%$) au degré 2 .

b.- Effets d'Interaction du 1o. Ordre ;-

Toutes les interactions du 1o. ordre sont significatives:

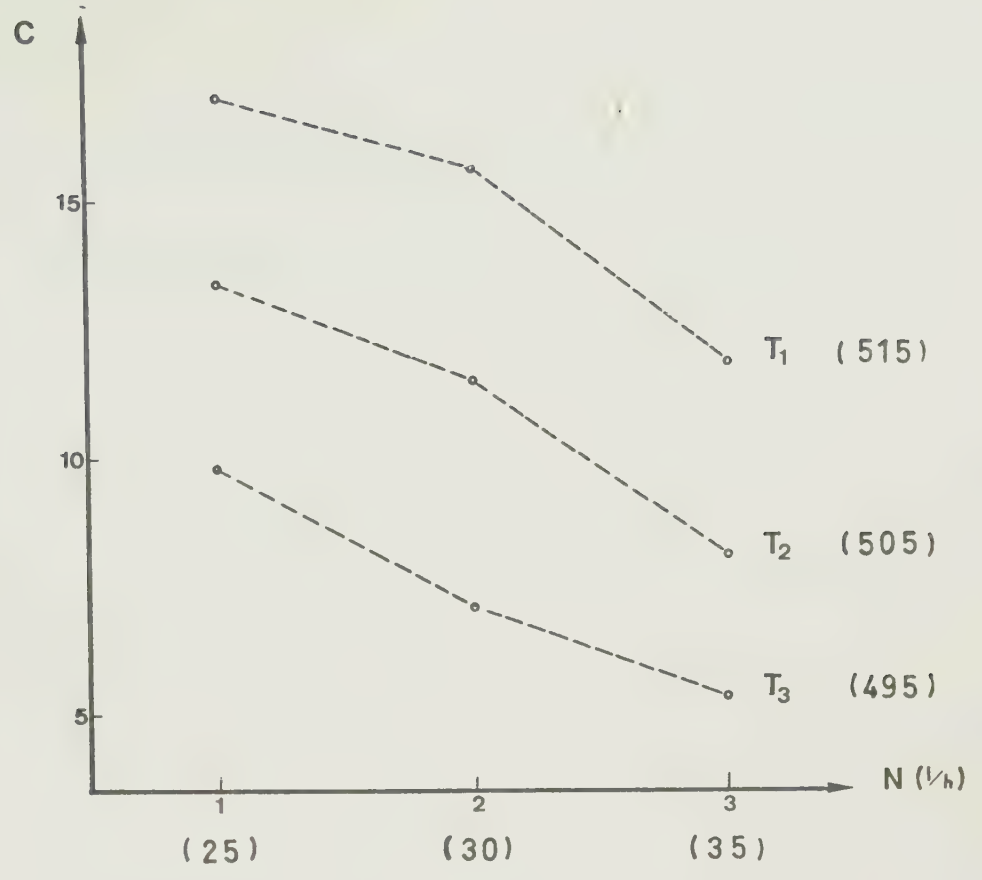
INTERACTION	NIVEAU DE SIGNIFICATION
T . N	$\alpha < 1\%$
T . G	$\alpha < 1‰$
N . G	$\alpha < 1‰$

Température - Débit d'Azote (T.N)

La variation de la conversion est une fonction décroissante de T et de N.

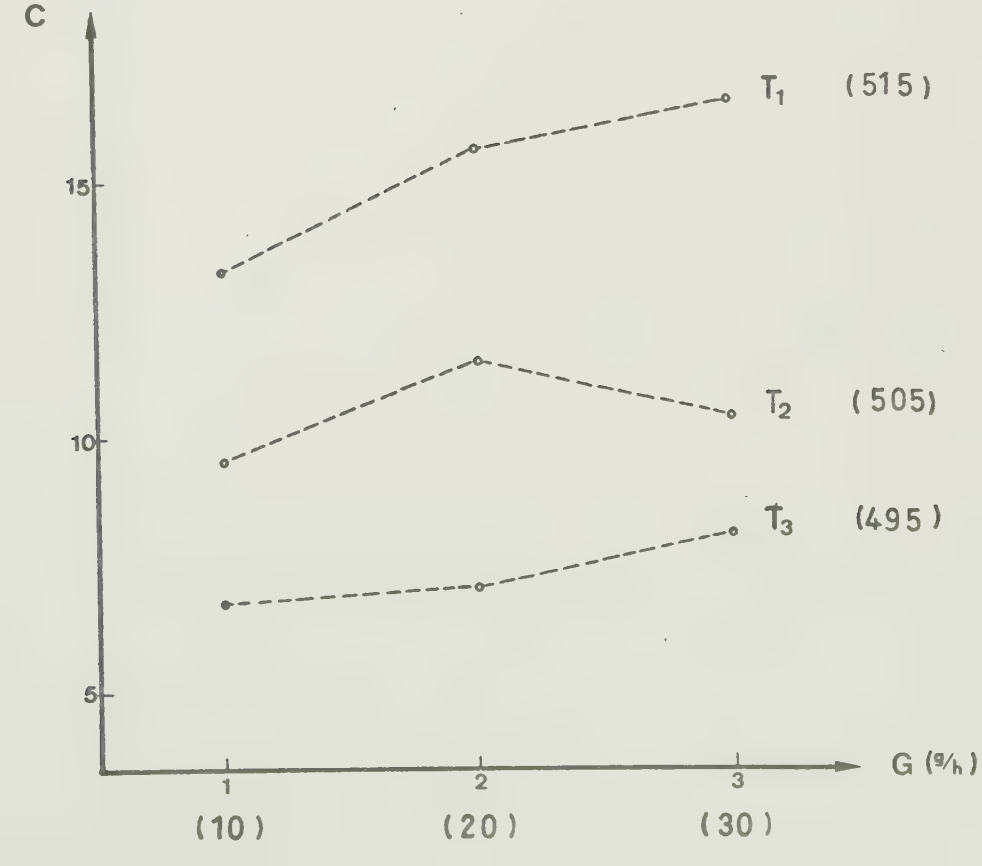
La décomposition de la somme des carrés des écarts en composantes linéaires donne une signification $\alpha < 1\%$ pour les termes T.N. et $T.N^2$.

Nous représentons sur un graphique les différents effets :



Température - Débit d'Acétate (T.G)

Nous utilisons aussi un graphique pour représenter les différents effets :

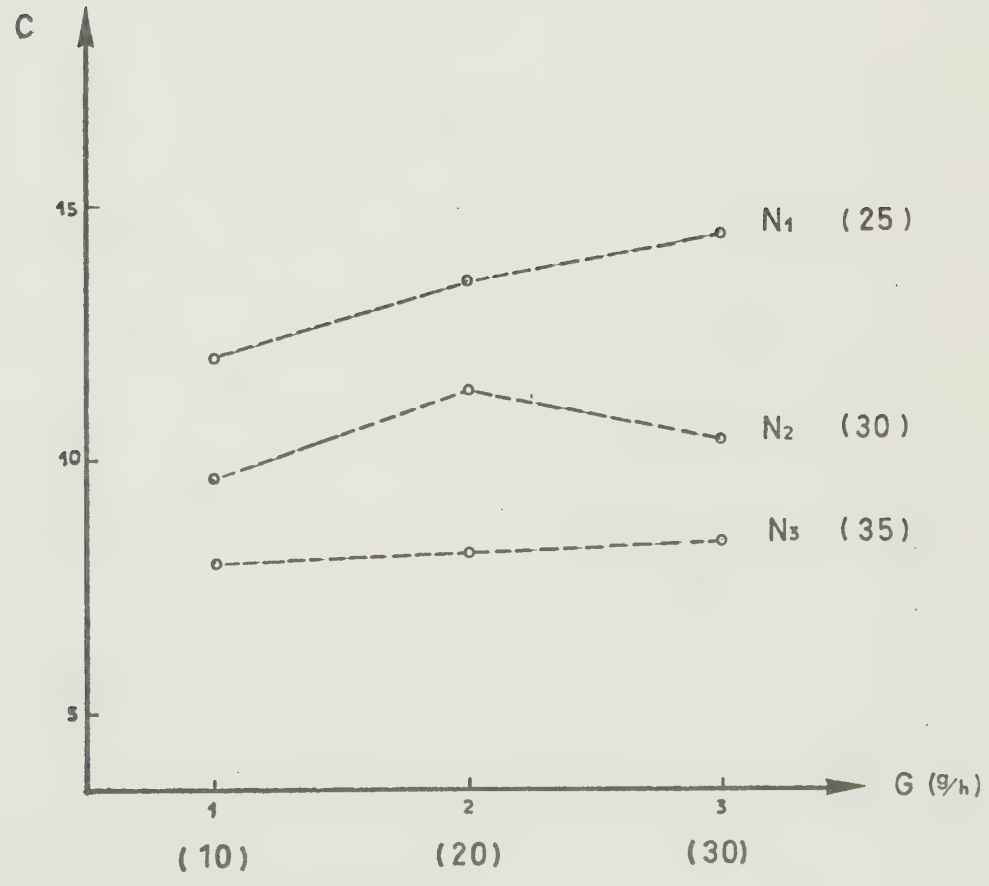


La décomposition de la somme des carrés des écarts en composantes linéaires donne les résultats suivants:

COMPOSANTE DE L'INTERACTION	SIGNIFICATION
T . G	$\alpha < 1\,‰$
T^2. G	$\alpha < 1\,‰$

Débit d'Azote - Débit d'Acétate (N.G)

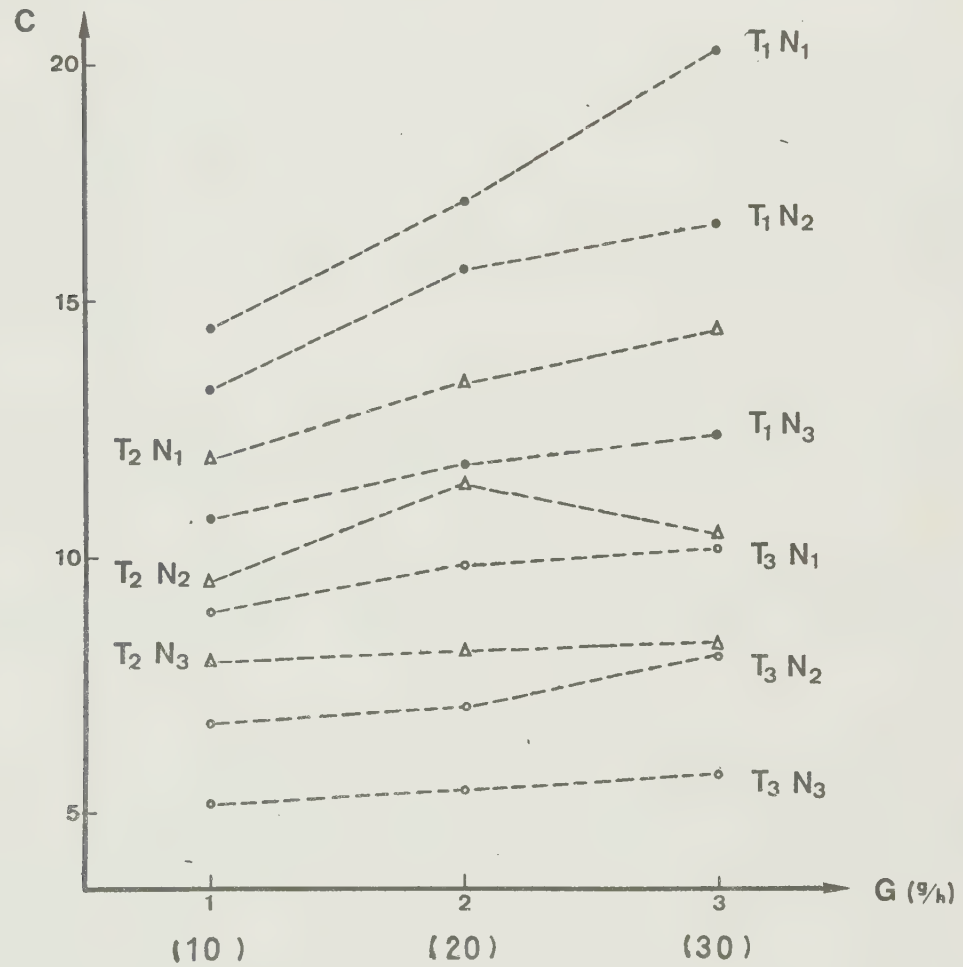
Les différents effets de cette interaction sont représentés sur le graphique ci-dessous :



La décomposition en composantes linéaires de la somme des carrés des écarts donne les résultats suivants:

COMPOSANTE LINEAIRE DE L'INTERACTION	SIGNIFICATION
N . G	$\alpha < 1\ \%o$
$N^2 . G^2$	$\alpha < 7,8\%$

c.- Interaction du 2o. Ordre (T.N.G)



d.- Etude du Modèle .-

D'après les résultats obtenus nous pouvons proposer le modèle suivant:

$$C = Bo + B_1T + B_2N + B_3G + B_4TN + B_5TN^2 + B_6TG + B_7T^2G + B_8T^2 + B_9G^2 + B_{10}NG + B_{11}N^2G^2 + B_{12}TNG$$

IV-1.4 RECHERCHE DE LA SURFACE REPONSE

G.E.P. Box et K.B. Wilson (83) ont développé une méthode statistique dans le but de résoudre les problèmes relatifs à la détermination des conditions optimales dans la recherche chimique principalement.

Le problème peut être résolu par éxploration de toute la région expérimentale, cependant le nombre d'expériences nécessaires rend ceci inpraticable.

Lorsque l'erreur expérimentale est petite et que les expériences peuvent être menées séquentiellement, la méthode de Box et Wilson permet par les dérivées de l'équation de la surface réponse l'exploration d'une "sous-région" avec un nombre réduit d'expériences et les résultats obtenus servent pour se déplacer vers une seconde "sous-région" où la réponse est meilleure.

Par application succesive de ce procédé on détermine un maximum ou bien une"région approchée". Cette région peut être explorée par calcul des dérivées d'ordre plus élevé;

En utilisant les matrices de ces équations, il est possible de rechercher graphiquement le domaine préférentiel de l'existence du maximum.

Le processus suivi pour cette étude est le suivant:

Nous étudierons seulement la sélectivité pour des raisons déjà expliquées (§ III-1) .

A) RECHERCHE DU MODELE .-

D'après les résultats obtenus dans l'analyse de la variance, nous recherchons par une méthode de regression multi-linéaire, la validité du modèle suivant :

$$S = A_1 + A_2T + A_3N + A_4G + A_5TN + A_6NG + A_7T^2 + A_8N^2 + A_9G^2$$

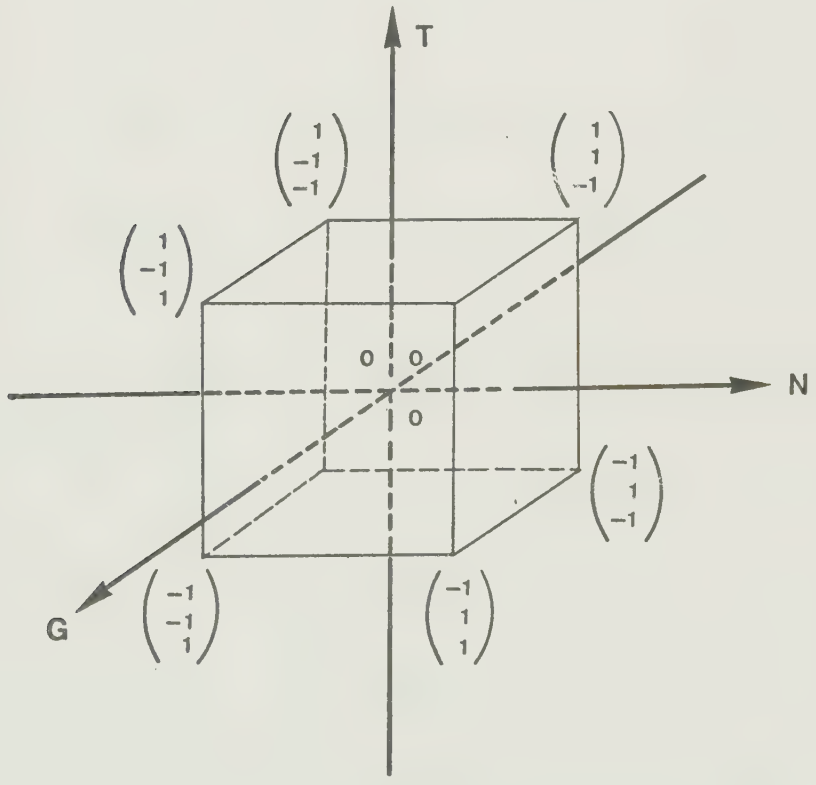
Nous avons effectué les transformations suivantes pour obtenir des variables centrées :

$$\frac{T - 505}{10} \quad , \quad \frac{N - 30}{5} \quad , \quad \frac{G - 20}{10}$$

Nous prenons comme centre du "design"

$T' = 0 \quad (T = 505°C)$
$N' = 0 \quad (N = 30 l/h)$
$G' = 0 \quad (G = 20 g/h)$

Le domaine expérimental est ainsi défini par un cube dont les sommets ont pour coordonnées :



Nous obtenons la surface quadratique suivante:

$$S = 64.72 - 4.68T' + 5.75\ N' - 7.69\ G - 1.15\ T'\ N' + 1.13\ N'\ G' - 1.77\ T'^2 + 1.26\ N'^2 + 1.66\ G'^2$$

avec:

écart type des effets linéaire = 0,437

écart type des effets d'interaction = 0,535

écart type des effets quadratique = 0,757

La validité du modèle est acceptée.

Nous remarquons aussi que:

- l'interaction T' G' n'est pas significative
- l'effet N'^2 est significatif à α = 10,2 %

Pour simplifier l'analyse de cette surface, nous allons transformer cette équation sous sa forme canonique:

Calculons les dérivés partielles par rapport aux différents paramètres et égalons-les à zero :

$$\frac{S}{T} = -4.68 - 3.54\,T' - 1.15\,N' = 0$$

$$\frac{S}{N} = 5.75 - 1.15\,T' + 2.52\,N' + 1.13\,G' = 0$$

$$\frac{S}{G} = -7.69 + 1.13\,N' + 3.32\,G' = 0$$

Les solutions de ces équations T_S, N_S, G_S , donnent le minimum ou le maximum de S.

Nous avons :

$$T_S = -0.12$$

$$N_S = -3.71$$

$$G_S = 3.46$$

La valeur de S au minimum est : S = 41.06

Si nous transférons l'origine en ce point et en effectuant une rotation des axes, nous obtenons la forme canonique :

$$Y - 41.06 = 2.11\,X_1^2 + 0.99\,X_2^2 - 1.91\,X_3^2$$

X_1 , X_2 ; X_3 sont fonction de T, N et G.

La matrice des transformations est la suivante:

	T' + 0.12	N' + 3.71	G' - 3.46
X_1	- 0.088	0.599	0.796
X_2	- 0.160	0.780	- 0.605
X_3	0.983	0.181	- 0.028

Nous avons par exemple :

$$X_1 = -0.088\ (T' + 0.12) + 0.599(N' + 3.71) + 0.796(G' - 3.46)$$

et

$$(T' + 0.12) = -\ 0.088\ X_1 - 0.160\ X_2 + 0.983\ X_3$$

Les transformations étant orthogonales, la conique ainsi définie est une hyperboloïde (fig. 11) .

Nous remarquons que pour avoir le rendent maximum nous devons poser $X_3 = 0$

c'est à dire que nous devons travailler dans le plan X_1 X_2

Nous avons :

$$X_3 = 0.983(T' + 0.12) + 0.181(N' + 3.71) - 0.028(G' - 3.46) = 0$$

$$0.983T' + 0.181\ N' - 0.028\ G' = -\ 0.692$$

B) COURBES DE NIVEAUX .-

Pour visualiser nos résultats, nous traçons les courbes de niveaux obtenus en coupant la surface quadratique par des plans à T = constante et à G = constante.

Nous avons porté aussi sur ces différents graphiques, le domaine expérimental, la trace du plan X_1 X_2 et les courbes de niveaux à conversion constante (exemples figs. Nos.12 - 16).

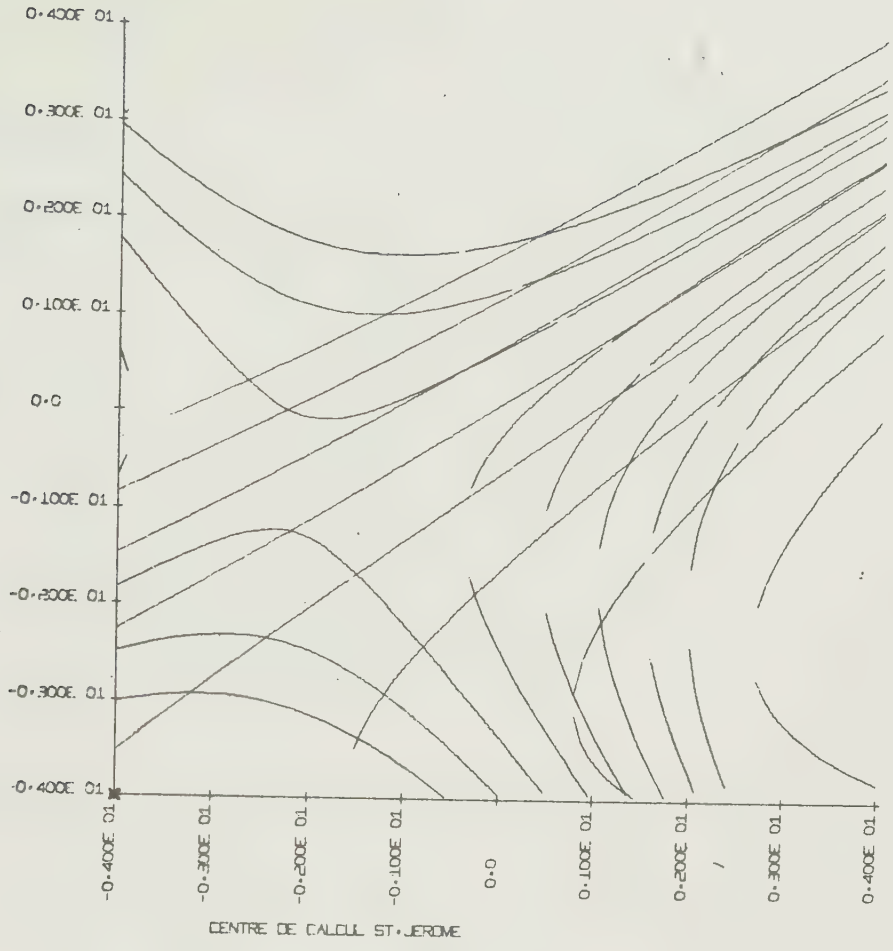

0.400E 01
0.300E 01
0.200E 01
0.100E 01
0.0
-0.100E 01
-0.200E 01
-0.300E 01
-0.400E 01
-0.400E 01
-0.300E 01
-0.200E 01
-0.100E 01
0.0
0.100E 01
0.200E 01
0.300E 01
0.400E 01
CENTRE DE CALCUL ST.JEROME

fig.11

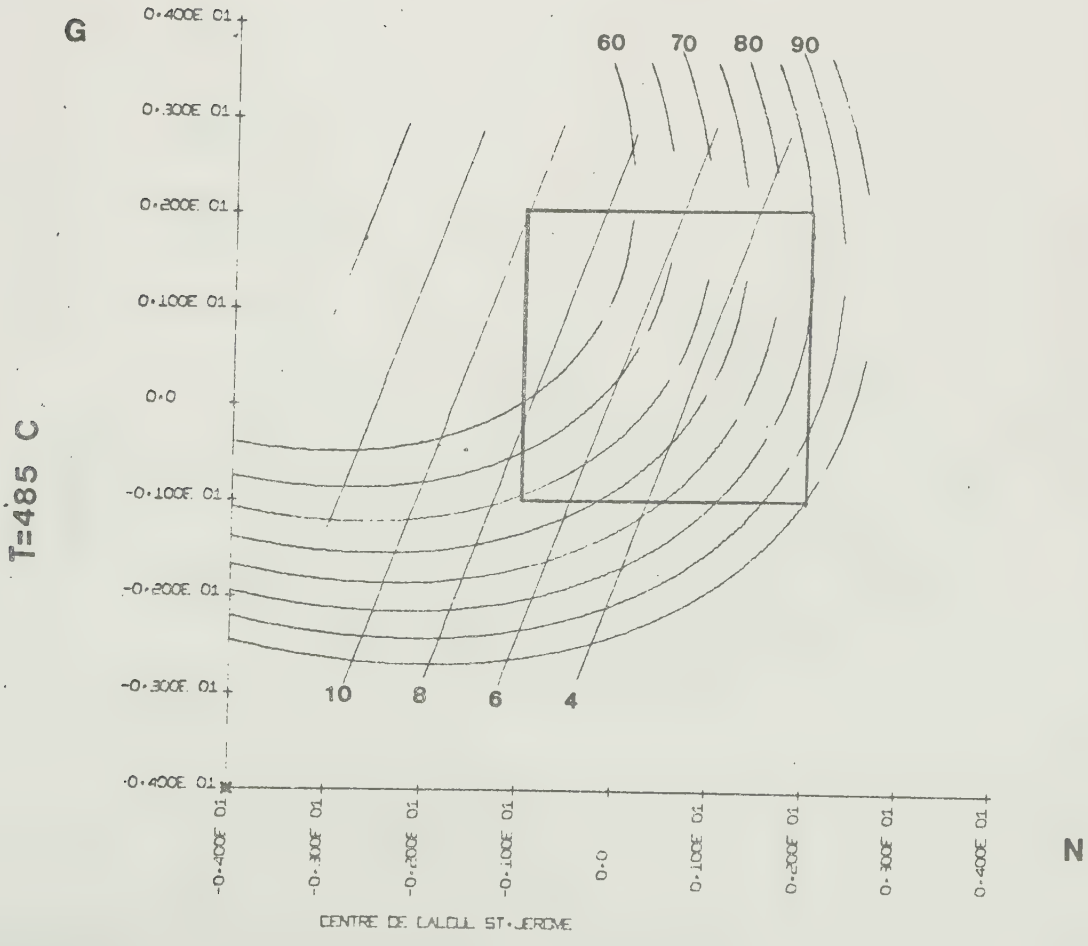

G
T=485 C
60
70
80
90
10
8
6
4
0.400E 01
0.300E 01
0.200E 01
0.100E 01
0.0
-0.100E 01
-0.200E 01
-0.300E 01
-0.400E 01
-0.400E 01
-0.300E 01
-0.200E 01
-0.100E 01
0.0
0.100E 01
0.200E 01
0.300E 01
0.400E 01
CENTRE DE CALCUL ST.JEROME
N

fig.12

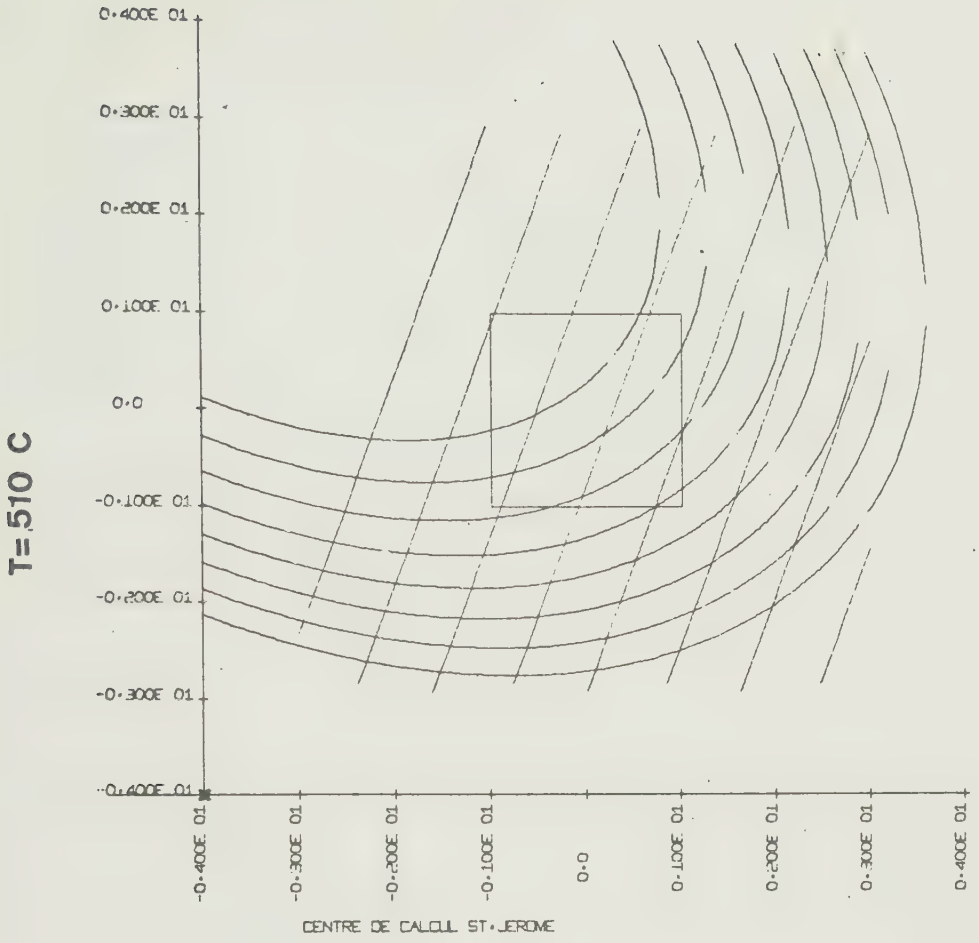

T=510 C
0.400E 01
0.300E 01
0.200E 01
0.100E 01
0.0
-0.100E 01
-0.200E 01
-0.300E 01
-0.400E 01
-0.400E 01
-0.300E 01
-0.200E 01
-0.100E 01
0.0
0.100E 01
0.200E 01
0.300E 01
0.400E 01
CENTRE DE CALCUL ST-JEROME

fig.13

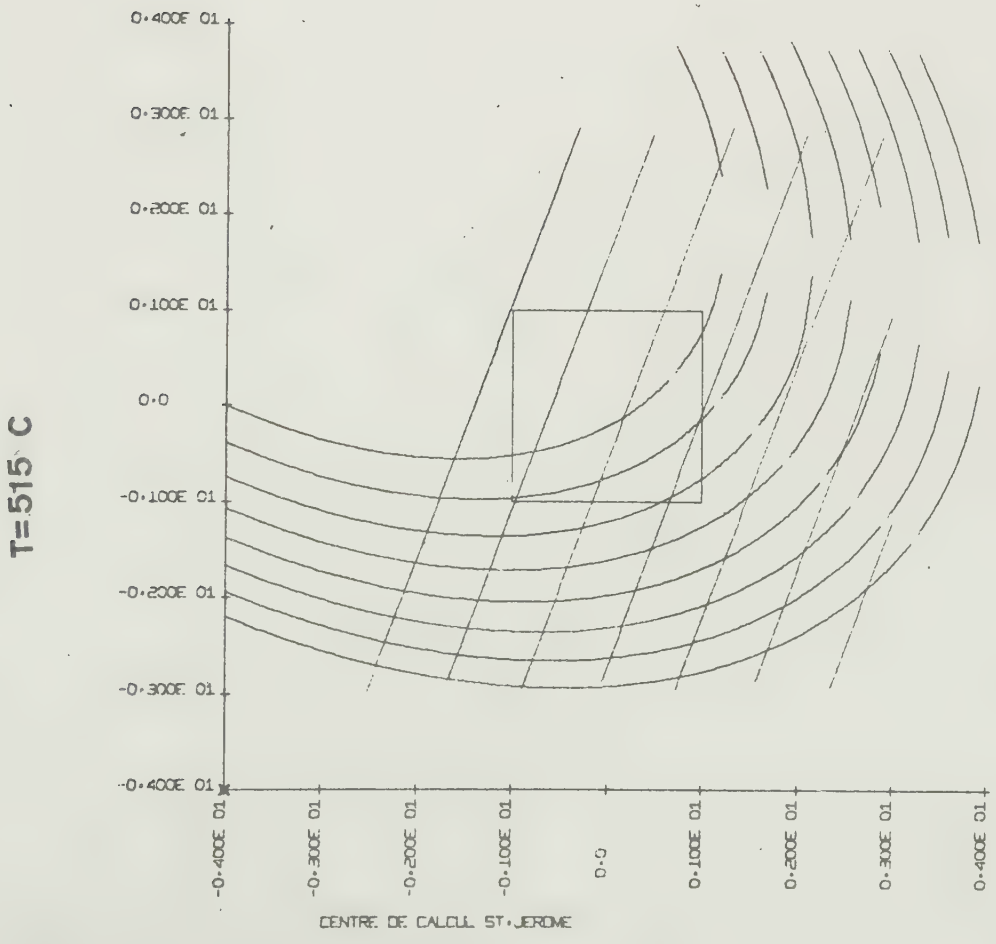

T=515 C
0.400E 01
0.300E 01
0.200E 01
0.100E 01
0.0
-0.100E 01
-0.200E 01
-0.300E 01
-0.400E 01
-0.400E 01
-0.300E 01
-0.200E 01
-0.100E 01
0.0
0.100E 01
0.200E 01
0.300E 01
0.400E 01
CENTRE DE CALCUL ST-JEROME

fig.14

G=10

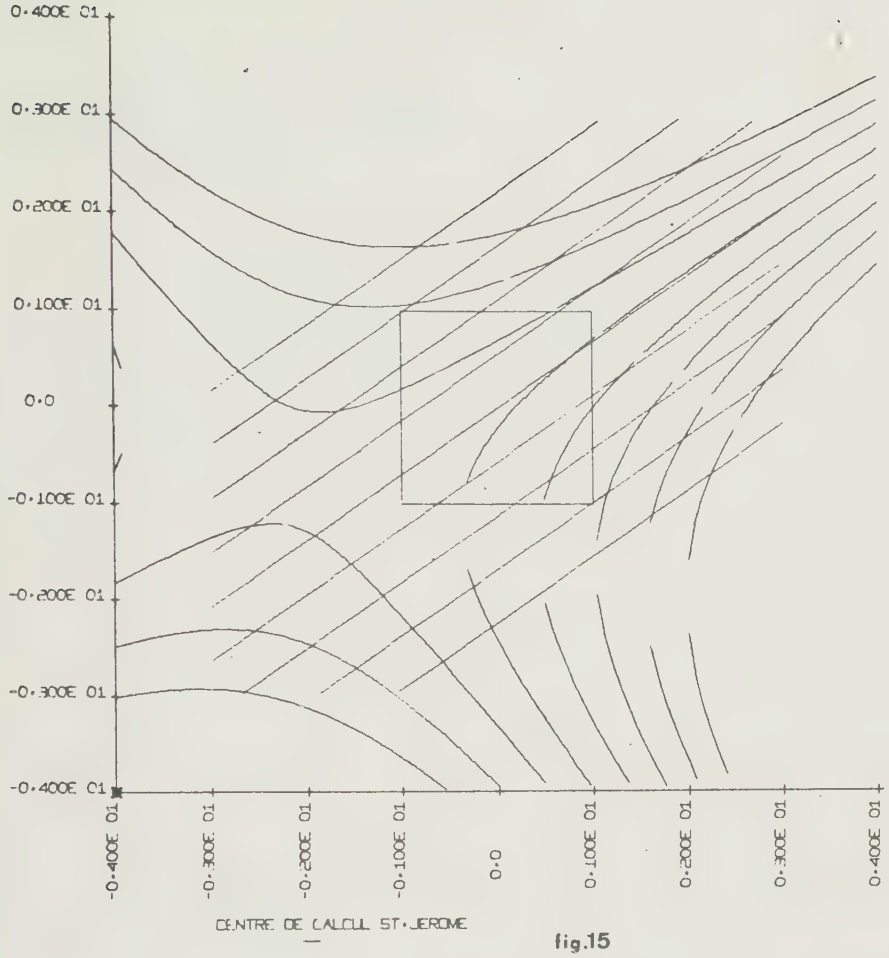


fig.15

G= 7.5

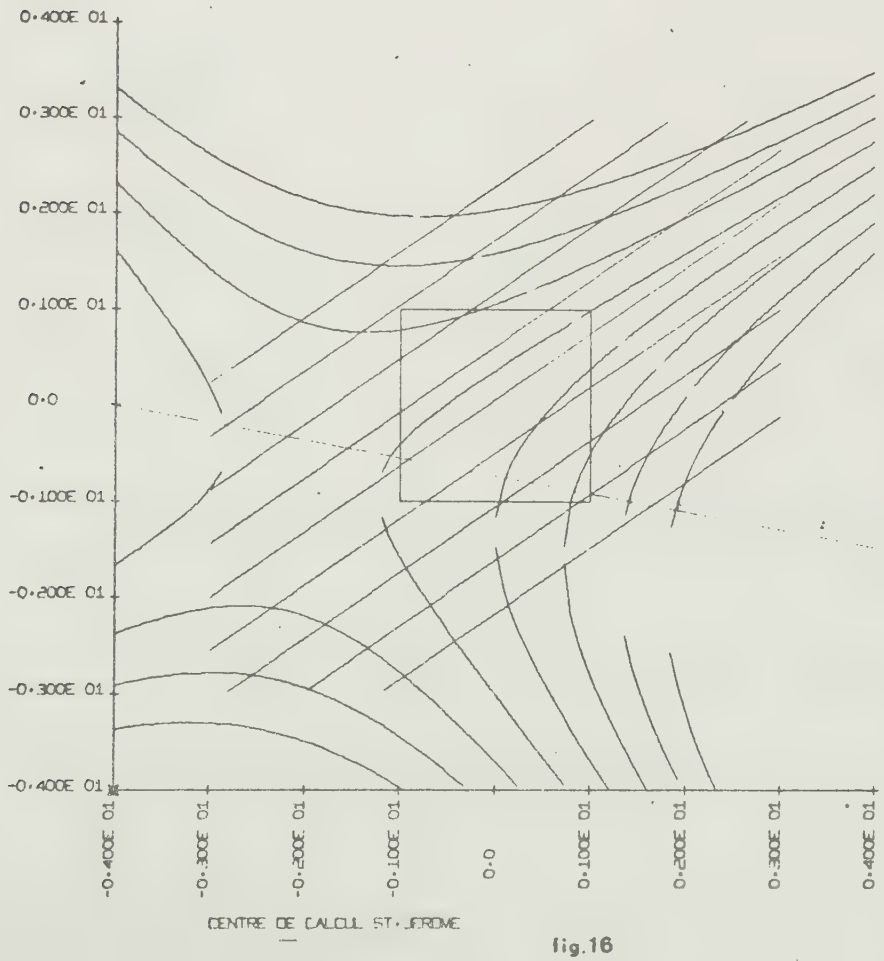


fig.16

C) RECHERCHE DU MAXIMUM .-

Nous avons donc obtenu graphiquement le domaine préférentiel d'existence du maximum en sélectivité. Nous allons donc nous déplacer vers le maximum suivant la ligne de plus grande pente. Pour cela, nous prenons comme origine, le point M où le plan X_1 X_2 coupe le cube expérimental pour le rendement relatif maximum.

Les coordonnées de ce point sont:

$$\mathbf{M} \begin{cases} T' = -0.92 & (495.8°C) \\ N' = +1 & (35\ l/h) \\ G' = -1 & (10\ g/h) \end{cases}$$

Pour rester toujours dans le plan X_1 X_2 et pour nous déplacer vers le rendement maximum, nous calculons le gradient au point M de cette surface.

Nous avons:

$$\left(\frac{\partial S}{\Delta T'}\right)_{G', N'} = -2.59$$

$$\left(\frac{\partial S}{\Delta N'}\right)_{T', G'} = 8.19$$

$$\left(\frac{\partial S}{\Delta G'}\right)_{T', N'} = -9.88$$

Si nous normons les résultats pour un $\Delta T' = -1$ nous avons:

$\Delta T' = -1$; $\Delta N' = 3.16$; $\Delta G' = -3.81$

Nous effectuons différentes expériences, suivant le gradient

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant:

S E R I E IX

EXP No.	T'	T	N'	N	G'	G	S CALC	S EXP	C CALC	C EXP
87	- 1.10	494	1.4	37	-1.25	7.5	90.0	86.5		3.72
88	- 1.10	494	1.6	38	-1.50	5.0	94.0	89.0		3.60
89	- 1.10	494	1.8	39	-1.76	2.4	96.8	90.1		2.59
90	- 1.10	494	1.8	39	-1.76	2.4	96.8	90.0		2.75

Nous remarquons que pour que pour les dernières expériences, nous trouvons une sélectivité très inférieure à la sélectivité théorique; nous devons donc reexplorer ce domaine en définissant des conditions nous permettant de calculer un nouveau modèle.

IV-1.5 EXPLORATION DE LA REGION DU MAXIMUM

A) CHOIX D'UN NOUVEAU MODELE.-

1) Etude de la Sélectivité.-

Compte tenu des résultats et des courbes obtenus précédemment, les meilleures conditions à choisir pour l'approche du maximum sont les suivantes :

Centre du Cube: $T = 492,5°C$ Pas: $\Delta T = \pm 7,5\ C$
$N = 37,5\ l/h$ $\Delta N = \pm 7,5\ l/h$
$G = 6\ g/h$ $\Delta G = \pm 4,0\ g/h$

Comme nous effectuons notre recherche du maximum dans un domaine que les expériences précédentes ont permis de restreindre, nous avons essayé un modèle linéaire.

Nous obtenons dans ces conditions le plan suivant:

$$S = 88,83 - 2.59\ T' + 2.41\ N' - 4.06\ G'$$

avec un écart type des effets linéaire = 0,098

Nous constatons comme prévu que le modèle linéaire se révèle excellent, d'autre part le choix des conditions expérimentales est très satisfaisant, car nous obtenons une sélectivité de 99 % .

Les résultats de cette série d'expériences sont rassemblés dans le tableau récapitulatif suivant:

S E R I E X										
EXP No.	T'	T	N'	N	G'	G	S EXP	S CALC	C EXP	C CALC
91	+1	500	-1	30	+1	10	80,0	79,8	5,50	5,19
92	+1	500	-1	30	-1	2	88,0	87,9	5,17	5,19
93	+1	500	+1	45	+1	10	84,0	84,6	3,90	3,54
94	+1	500	+1	45	-1	2	91,5	92,7	2,90	3,54
95	0	492,5	0	37,5	0	6	91,6	88,8	2,85	3,28
96	0	492,5	0	37,5	0	6	88,0	88,8	3,33	3,28
97	0	492,5	0	37,5	0	6	88,7	88,8	3,41	3,28
98	0	492,5	0	37,5	0	6	90,o	88,8	3,50	3,28
99	-1	485	-1	30	+1	10	86,6	84,9	3,33	3,02
100	-1	485	-1	30	-1	2	91,6	93,1	2,43	3,02
101	-1	485	+1	45	+1	10	89,0	89,8	1,70	1,38
102	-1	485	+1	45	-1	2	99,0	97,9	1,35	1,38

2) Etude de la Conversion .-

Les conditions expérimentales restent les mêmes que pour l'étude de la sélectivité (voir tableau Série X).

Nous obtenons le plan suivant:

$$C = 3,28 + 1,08\ T' - 0,829\ N' + 0,329\ G'$$

avec un écart type linéaire = 0,098

La validité du modèle est acceptée.

3) Verification Expérimentale au Voisinage du Maximum de Sélectivité

Pour vérifier les résultats obtenus au maximum, les expériences suivantes ont été effectuées au voisinage de ce point, sur la droite de sélectivité 99 % :

SERIE XI

EXP.No.	T	N	G	S	C
103	481	42	2	94,6	0,85
104	487	48	2	99,0	0,92
105	490	51	2	97,0	1,25

L'erreur expérimentale sur la sélectivité étant de $\pm$ 2 %, les points précédents verifient de manière satisfaisante les résultats espérés .

Pour mieux visualiser les résultats dans la région de la réponse maximale, nous avons construit un graphique qui montre en outre la relation entre la sélectivité et la conversion dans cette même région. (voir fig.17).

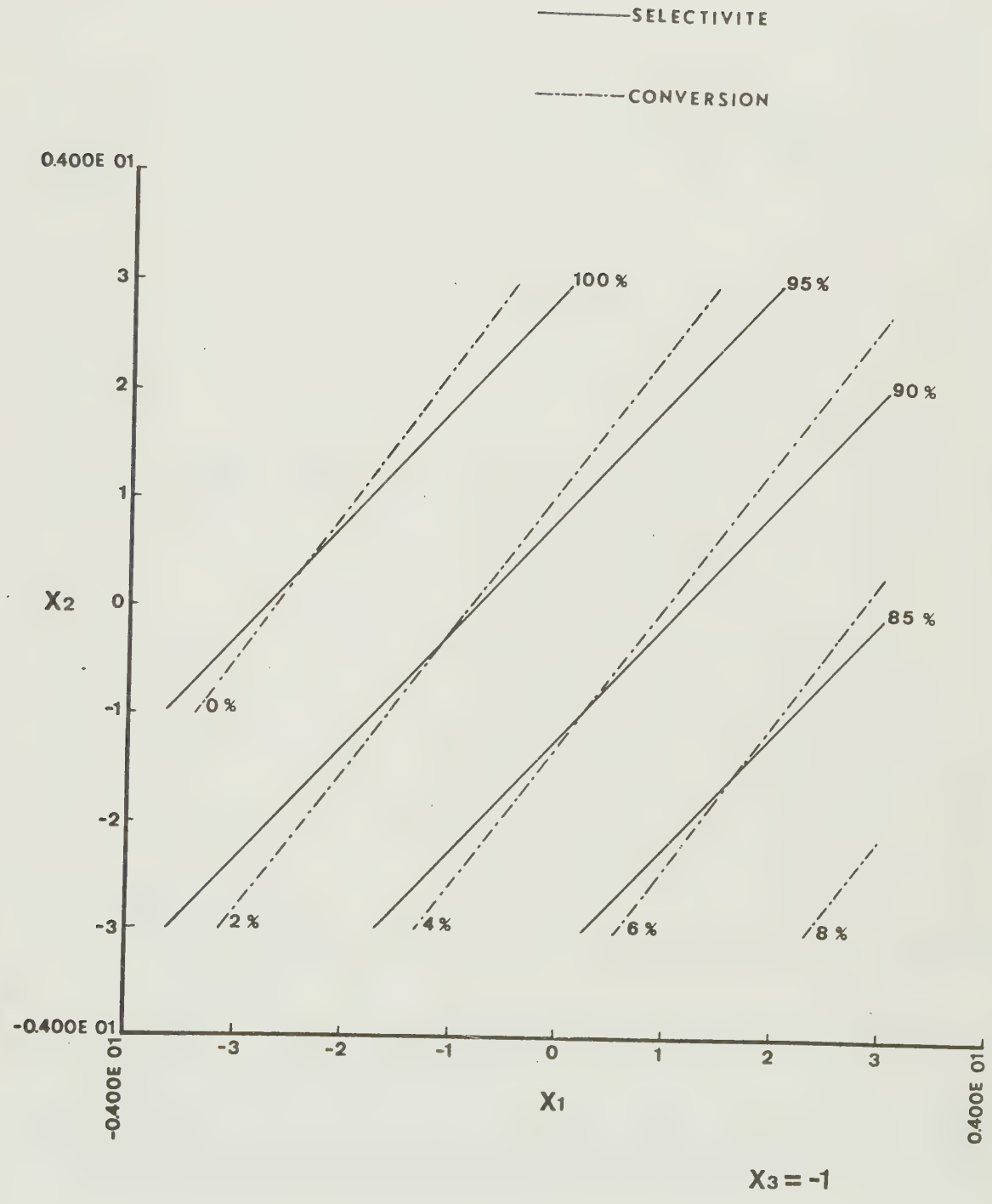

SELECTIVITE
CONVERSION
0.400E 01
3
2
1
X2
0
-1
-2
-3
-0.400E 01
100 %
95 %
90 %
85 %
0 %
2 %
4 %
6 %
8 %
-3
-2
-1
0
1
2
3
X1
-0.400E 01
0.400E 01
X3 = -1

fig. 17

IV-2 ETUDE DE L'INFLUENCE DU DIAMETRE DU REACTEUR

Dans le but d'observer l'influence, sur notre réaction, du diamètre du réacteur, nous avons fait la série d'expériences suivante avec trois réacteurs différents et en utilisant les deux types de garnissage qui nous ont donné les meilleurs résultats d'après les expériences de la série III .

S E R I E XII

CONDITIONS: T = 502,5°C ; N = 37,5 ; G = 6

EXP.No.	DIAMETRE	LONG/DIAM	TYPE DE GARNISSAGE	S	C
106	2,25 cm	17,8	Morceaux de Tube de verre (0,5 x 3 cm)	87,0	5,5
107	2,8 cm	14,3	Morceaux de tube	88,5	6,1
108	2,8 cm	14,3	Anneaux Raschig	86,1	5,4
109	4,5 cm	8,9	Morceaux de tube	78,5	11,0
110	4,5 cm	8,9	Anneaux Raschig	79,0	12,4

Nous remarquons que :

1) Les résultats obtenus avec les deux premiers réacteurs sont pratiquement les mêmes.
2) Pour un même réacteur, la différence d'influence entre les deux types de garnissage est négligeable.
3) Les résultats obtenus avec le troisième réacteur (diamètre = 4,5 cm) montrent un grand écart par rapport aux résultats des deux premiers.

Les résultats de ces deux dernières expériences nous ont fait supposer qu'on pourrait atteindre la sélectivité maximale avec une

une température inférieure à celle utilisée dans le cas précédent (réacteur de 2,8 cm de diamètre), étant donné que la sélectivité de 79 % (exp. 110) correspond , d'après notre modèle (pag. 67) à une température de 522,5°C. (20°C d'écart par rapport à la température de cette dernière série d'expériences).

Compte tenu des résultats antérieurs nous nous sommes proposés d'établir un autre plan d'expérience dans le but de trouver les meilleures conditions pour ce nouveau type du réacteur. Nous appliquons pour ceci la méthode dite "Simplex" que nous présentons ci-dessous.

IV-2.1 OPTIMISATION PAR APPLICATION DE "SIMPLEX DESIGNS" (86)

Nous avons appliqué ici une technique d'optimisation empirique qui derive d'une simplification de la technique de Box et Wilson que nous venons de décrire (§ IV-1.4).

Cette méthode qui peut être employée même en présence d'erreur et qui ne requère ni l'utilisation d'ordinateurs ni calculs compliqués, consiste à faire de dessins expérimentals succesifs de figures géométriques régulières, définies par k + 1 sommets; k étant le nombre de facteurs étudiés . Les figures géometriques ainsi définies sont appelées "Simplex".

Ainsi, si le nombre de facteurs étudiés est de deux, le simplex sera représenté par un triangle; si il y en a 3 le simplex sera un tetraèdre, etc..

Chaque simplex aura tous ces sommets sauf un communs avec le simplex précédent et sera complété par un nouveau point.

Dans les conditions qui définissent ce nouveau point, on doit obtenir une meilleure réponse que dans les conditions du point éliminé (qui est toujours celui qui donne la réponse la plus basse parmi tous les vertices du simplex précédent).

Par application succesive de cette technique on peut déterminer un maximum ou une "région approchée".

IV-2.2 METHODE DE CALCUL .-

Le schéma du simplex régulier est défini par la matrice $(k + 1) \times k$:

$$Do = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ p & q & q & \dots & q \\ q & p & q & \dots & q \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ q & q & q & \dots & p \end{Bmatrix} \leftarrow \text{origine choisie}$$

où

$$p = \frac{1}{k\sqrt{2}} \left[(k - 1) + \sqrt{k + 1} \right] \qquad (1)$$

$$q = \frac{1}{k\sqrt{2}} \left[\sqrt{k + 1} - 1 \right] \qquad (2)$$

k = nombre de facteurs

Si nous considerons un simplex S_o de sommets V_1 , V_2 ,... V_{k+1} et centre Co ; sur chaque face de S_o il est possible de construire un nouveau simplex S_1 de centre C_1 , qui aura k sommets $(V_1 , V_2 , \dots V_{j-1}, V_{j+1}, \dots V_{k+1})$ en commun avec So et qui sera completé par un noveau sommet V_j' symétriquement opposé à V_j

Pou trouver les coordonnées du sommet V_j' nous multiplions par 2 la moyenne des coordonnées correspondantes aux sommets communs $(V_1 , V_2 , V_{j-1}, V_{j+1}, \dots V_{k+1})$ et nous soustrayons la coordonnée correspondante à V_j . Ceci en notation vectorielle :

$$\vec{V}_j' = 2/k \, (\vec{V}_1 + \vec{V}_2 + \dots + \vec{V}_{j-1} + \vec{V}_{j+1} \dots + \vec{V}_{k+1}) - \vec{V}_j \qquad (3)$$

IV-2.3 PLAN D'EXPERIENCE .-

Le nombre de facteurs que nous avons étudiés est de 3 ($k = 3$) . Si nous substituons cette valeur dans les équations (1) et (2) nous obtenons :

$$p = 0,9430$$

$$q = 0,2357$$

et la matrice qui définit notre simplex est :

V	z (T)	x (N)	y (G)
1	0	0	0
2	-0,9430	0,2357	0,2357
3	-0,2357	0,9430	0,2357
4	-0,2357	0,2357	0,9430

Nous choisisons comme origine les mêmes conditions de la série d'expériences No. XII

et un pas de $\Delta T = 10°C$

$\Delta N = 5$ l/h

$\Delta G = 5$ g/h

Sommet 1 (origine) .- $T = 502,5°C$; $N = 37,5$ l/h ; $G = 6$ g/h

A partir de ces conditions, nous calculons celles des sommets 2,3 et 4 de la façon suivante:

Sommet 2 .- $T = 502,5 - 0,9430(\Delta T) = 493,1°C$

$N = 37,5 + 0,2357(\Delta N) = 38,7$ l/h

$G = 6 + 0,2357(\Delta G) = 7,2$ g/h

De la même manière :

Sommet 3 .- $T = 500,2°C$; $N = 42,2$ l/h ; $G = 7,2$ g/h

Sommet 4 .- $T = 500,2°C$; $N = 38,7$ l/h ; $G = 10,7$ g/h

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

EXP.No.	SOMMET	T	N	G	S	C
111	1	502,5	37,5	6,0	79,0	12,2
112	2	493,1	38,7	7,2	83,0	9,0
113	3	500,2	42,2	7,2	72,2	13,7
114	4	500,2	38,7	10,7	69,0	16,0

Nous observons que le point qui donne la sélectivité la plus basse est le point (4); On le substituera donc par un autre point opposé symétriquement et que nous trouvons de la manière suivante :

Si nous substituons les valeurs des sommets selon la matrice, dans l'équation (3) , nous obtenons:

$$\vec{V}_z = 2/3\ (0 - 0,9430 - 0,2357) + 0,2357 = -0,55$$
$$\vec{V}_x = 2/3\ (o + 0,2357 + 0,9430) - 0,2357 = 0,55$$
$$\vec{V}_y = 2/3\ (0 + 0,2357 + 0,2357) - 0,9430 = -0,625$$

Et les conditions du sommet V_4' seront:

$$T = 502,5 - 0,55(10) = 497°C$$
$$N = 37,5 + 0,55(5) = 40,25\ l/h$$
$$G = 6 - 0,625(5) = 2,85\ g/h$$

Dans ces conditions la sélectivité obtenue a été S = 80 %

Par application succesive de ce processus nous obtenons:

Sommet	Sélectivité
V_3'	80,5
V_1'	85,5
V_4''	80,7

Nous remarquons que la sélectivité obtenue au sommet V_4'' est inférieure a celle obtenue au sommet précédent V_1' . Nous avons alors consideré que la réponse maximale se localisait aux environs de ce dernier point.

Pour confirmer ceci, nous avons déterminé encore deux points dont les résultats ont été:

V_3'' S = 81,5

V_4''' S = 83

Nous présentons ci-dessous un tableau récapitulatif des expériences d'optimisation par la méthode Simplex.

SERIE XIII						
EXP.No.	SOMMET	T	N	G	S	C
111	1	502,5	37,5	6,0	79,0	12,2
112	2	493,1	38,7	7,2	83,0	9,0
113	3	500,2	42,2	7,2	72,2	13,7
114	4	500,2	38,7	10,7	69,0	16,0
115	4'	497,0	40,2	2,8	80,0	9,5
116	3'	494,9	35,4	3,5	80,5	10,3
117	1'	487,5	39,1	3,1	85,5	6,7
118	4"	475,7	34,9	6,3	80,7	5,9
119	3"	460,8	39,5	7,5	81,5	2,8
120	4"'	436,6	43,0	5,5	83,0	0,93

Dans le but d'affiner les résultats obtenus, nous avons construit un cube expérimental dans la région de la réponse maximale.

Nous choisissons comme centre du cube la moyenne des conditions des expériences qui nous ont donnée les meilleurs résultats dans la série XIII.:

T = 470°C	avec un pas de :	$\Delta T = \pm 20°C$
N = 40 l/h		$\Delta N = \pm 5$ l/h
G = 6 g/h		$\Delta G = \pm 4$ g/h

S E R I E XIV

EXP. No.	T	N	G	S	C
121	490	45	2	90,0	5,7
122	490	45	10	79,0	8,0
123	490	35	2	81,5	8,4
124	490	35	10	72,2	11,3
125	470	40	6	89,0	3,3
126	450	45	2	96,0	0,81
127	450	45	10	82,0	1,85
128	450	35	2	84,0	1,90
129	450	35	10	81,9	2,47

Comme prévu, nous avons atteint une sélectivité de 96 % (exp. 126) en utilisant une température de 31-40° C inférieure à celle utilisée pour le réacteur de 2,8 cm. de diamètre (exps. 102-105).

En ce qui concerne les méthodes statistiques d'optimation, nous remarquons que le nombre d'essais expérimentaux nécéssaires en utilisant cette dernière technique est sensiblement inférieur au nombre d'essais éffectués avec la méthode de Box et Wilson.

IV-3 OBTENTION DU BUTYL-GLYCOL-VINYL ETHER .-

Dans le but de vérifier la validité de la méthode de pyrolyse des acétates pour la synthèse d'autres alcoyl-glycol-vinyl éthers, nous avons effectué une expérience en employant le réacteur de 4,5 cm. de diamètre int., rempli d'anneaux Raschig, dans les conditions suivantes :

T = 465 ± 10°C.
N = 40 l/h
G = 6 g/h

Nous avons obtenu le butyl-glycol-vinyl éther en faisant circuler les vapeurs d'acétate de butyl diglycol à travers le réacteur selon le mode opératoire décrit dans le Chapitre III.

Les résultats obtenus sont:

S = 78 % mol.

C = 5,5 % mol.

IV-4 EXTRACTION ET PURIFICATION .-

L'extraction de l'éthyl-glycol-vinyl éther du mélange a présenté divers problèmes, par exemple:

a) L'acide acétique décompose lentement le vinyl éther à la température ambiante et favorise son hydrolyse; par conséquent il faut séparer rapidement l'acide du mélange (on ne peut pas distiller tout le mélange sans avoir séparé l'acide).

b) L'hydrolyse du produit nous empêche d'utiliser des solutions aqueuses d'une substance alcaline pour neutraliser l'acide acétique.

c) La quantité de vinyl éther est très faible par rapport à la quantité totale du mélange.

d) Risques de polymérisation et copolymérisation (avec l'acétate de vinyle).

Etant donné ceci. nous avons essayé sans grand succès divers solvants pour l'extraction du produit.

Le procédé qui nous a donné des résultats satisfaisants a été le suivant:

1) L'acide acétique est séparé par dissolution dans la di-éthanol-amine ou la tri-éthanol-amine. Ces composés servent en même temps de stabiliseurs de polymérisation du vinyl éther.

2) L'acide et le solvant sont séparés par décantation du reste des produits.

3) Le vinyl éther est séparé de l'acétate qui n'a pas réagi et des produits secondaires par distillation sous vide.

Cette méthode de séparation est excellente pour des sélectivités $> 78\ \%$. Au dessous de cette sélectivité, on observe une décomposition de la DEA et de la TEA par l'acétate vinylique.

IV-5 VERIFICATION ET RECYCLAGE .-

Cette section a été developpée dans le but de :

- vérifier les résultats des analyses chromatographiques
- vérifier la reproductibilité des résultats sur des essais de longue durée.
- et la reproductibilité des résultats obtenus avec l'acétate de recyclage
- mettre au point le processus continu.

Pour ceci nous avons effectué une série d'expériences de longue durée, suivies de l'extraction des produits par la méthode décrite ci-dessus et en recyclant l'acétate séparé.

Nous présentons ci-dessous un exemple de bilan de matière d'un essai de longue durée:

CONDITIONS : T = 490° C ; N = 45 l/h ; G = 10 g/h (conds. de l'exp. No. 122).

ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

Molaire	Poids
Sélectivité = 81 %	vinyl éther = 4,45 %
Conversion = 7,8 %	ac. acétique = 2,32 %
vinyl éther = 6,3 %	acétate = 92,62 %
ac. acétique= 6,5 %	sous-prods. = 0,43 %

BILAN DE MATIERE

Quantité d'acétate traitée = 240 g

DEA utilisée = 20 g.

238,7 g

- Ac. Acétique éliminé = 5,5 g
- vinyl éther obtenu = 9,8 g
- sous-prods. = 1,4 g
- Acétate recyc. = 222,0 g

Nous remarquons que la quantité de vinyl éther obtenue est légerement inférieure à la quantité théorique (10,7 g), à cause des erreurs de manipulation, de dosage et de décomposition du produit.

Nous avons fait ensuite plusieurs recyclages. Les résultats obtenus sont équivalentes à ceux obtenus dans la première étape.

C O N C L U S I O N S

Le présent travail a porté sur l'étude de la synthèse des glycol vinyl éthers à partir des éthers de glycol.

Le but principal de cette étude était la production de ces composés vinyliques par une nouvelle voie susceptible d'application industrielle.

La préparation de l'éthyl et du butyl-glycol-vinyl éthers par deux méthodes de laboratoire différentes: (1) à partir des alcoyl mono-glycol éthers. (2) à partir des alcoyl diglycol éthers, nous a permis d'une part de nous familiariser avec les éthers vinyliques et d'acquérir une certaine connaissance de leur stabilité et une certaine expérience de leur manipulation; d'autre part les échantillons préparés nous ont servi de comparaison pour l'identification postérieure de ces composés dans les produits des réactions de déshydratation.

Les essais de déshydratation directe ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants.

Une nouvelle voie de synthèse des alcoyl-glycol-vinyl éthers a été trouvée à partir de la pyrolyse des acétates d'alcoyl diglycol (déshydratation indirecte des alcoyl diglycol éthers).

L'optimisation de cette réaction par deux méthodes statistiques différentes nous a permis d'atteindre une sélectivité molaire de 99 % .

Etant donné l'intérêt d'application industrielle de notre réaction, nous avons étudié avec succès l'extraction des produits et le recyclage de la substance de départ.

* * *

BIBLIOGRAPHIE

B I B L I O G R A P H I E

1 - H. PLAUSON, J.A. VIELLE
Brit. Pat., 156,121 , 30 Décembre 1920.

2 - CONSORTIUM FUR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GES.
Brit. Pat., 231,841, 1 Avril 1924 .

3 - I.G. FARBENIND A.-G.
Brevet Fr., 724,955, 22 Octobre 1931.

4 - W. REPPE
Ger. Pat., 584,840, 25 Septembre 1933.

5 - E.S. VASSERMAN et A.B. BEDRINSEVA
Compt. Rend. Acad. Sci. URSS, 1941, 33, 34.

6 - A.E. FAVORSKII et M.F. SHOSTAKOVSKII
J. Gen. Chem. (URSS), 1943, 13, 1 .

7 - W.J.R. EVANS
U.S. Pat., 2,404,700 , 23 Juillet 1946.

8 - S. MURAHASHI, B. RYUTANI et T. TAKISAWA
Chem. High Polymers, 1946, 3, 44.

9 - M.F. SHOSTAKOVSKII et P.V. TYUPAEV
Zhur. Obshchei Khim. , 1951, 21, 1830.

10- M.F. SHOSTAKOVSKII et P.V. TYUPAEV
Sintezy Org. Soedinenii Sbornik, 1952, 2, 51.

11- T. TSUKAMOTO
Jap. Pat., 213 , 21 Janvier 1955.

12- J.C. GHOSH, S.K. BHATTACHARYYA et D.K.R. CHAUDHURI
Petroleum (London), 1956, 19, 358.

13 - S.N. SEN et S.K. BHATTACHARYYA
J. Sci. & Ind. Research (India), 1959, 18(B), 405.

14 - Yu. A. GORIN et A.E. KALAUS
Zhur. Obshchei Khim., 1959, 29, 3575.

15 - Y. INABA, GOROKIMURA et T. UEMURA
Jap. Pat., 958 ('62) , 26 Avril 1959.

16 - V.A. SIMS et J.F. VITCHA
Ind. Eng. Chem. Prod. Resp. Develop., 1963, 2 (4), 293.

17 - G. JACOBSEN et H. SPAETHE
Ger. Pat., 1 161 878 , 30 Janvier 1964 .

18 - D.W.H. OLIVER
Brit. Pat., 1 035 396 , 6 Juillet 1966.

19 - J.F. VITCHA
U.S. Pat., 3 370 095 , 20 Février 1968.

20 - B.I. MIKHANT'EV, V.B. MIKHANT'EV et O.N. MIKHANT'EVA
Tr. Probl. Lab. Khim. Vysokomol. Soedin, Voronezh.
Gos. Univ. 1966, 4 , 34.

21 - H.O. MOTTERN et M.W. LEEDS
U.S. Pat., 3 358 041 , 12 Décembre 1967.

22 - A.S. ATAVIN et B.A. TROFIMOV
Byul. Izobret. i Tovarnykh Znakov , 1964, 13, 22.

23 - A.S. ATAVIN et B.A. TROFIMOV
Zh. Prikl. Khim., 1964, 37(12), 2706.

24 - H.O. MOTTERN
U.S. Pat., 3 341 606, 12 Septembre 1967 (Appl. 1965).

25 - IMP. CHEM. IND. Ltd.
Neth. Appl. 6 411 879 , 5 Avril 1965.

26 - BRITISH CELANESE Ltd.
Brevet Fr., 1 423 314 , 3 Janvier 1966.

27 - IMP. CHEM. IND. Ltd.
Neth. Appl. 6 607 927 , 19 Décembre 1966.

28 - R.L. ADELMAN
J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 2678.

29 - J. SIXT
Ger. Pat., 1 071 694 , 24 Décembre 1959.

30 - WACKER-CHEMIE G.m.b.H.
Brit. Pat., 842 731 , 27 Juillet 1960.

31 - IMP. CHEM. IND. Ltd.
Neth. Appl. 6 511 468 , 3 Mars 1966.

32 - M. KEIZO
Jap. Pat., (70) 26 081 , 28 Août 1970.

33 - W. REPPE
Ger. Pat., 550 403 , 30 Décembre 1928.

34 - W. REPPE
Ger. Pat., 550 495 , 11 Août 1929.

35 - I.G. FARBENIND A.-G.
Brevet Fr., 684 722 , 12 Novembre 1929.

36 - W. REPPE
U.S. Pat., 1 941 108 , 26 Décembre 1933.

37 - M. CABANAC
Compt. Rend. , 1930, 190, 881.

38 - W.O. HERRMANN et H. DEUTSCH
U.S. Pat., 1 902 169 , 21 Mars 1932.

39 - P.L. BRADWYCHE et M. MUGDAN
Brit. Pat., 603 471 , 16 Juin 1948.

40 - M.G. VORONKOV
Zhur. Obshchei Khim. , 1950, 20, 2060.

41 - CELANESE CORP. OF AMERICA
Brit. Pat., 681 059 , 15 Octobre 1952.

42 - J. DESCHAMPS, M. PATY et P. PINEAU
Compt. Rend. , 1954, 238, 2006.

43 - I.N. NAZAROV, S.A. MAKIN et B.K. KRUPTSOV
Zhur. Obshchei Khim. , 1959, 29, 3692 .

44 - Idem, p. 111.

45 - O. WICHTERLE, J. STEPEK et V. BRAJKO
Collect. Czochoslov. Chem. Communs. , 1961, 26, 1099.

46 - W.D. SCHAEFFER
U.S. Pat., 3 285 967 , 15 Novembre 1966.

47 - M. KITABATAKE, OWARI et K. KUNA
J. Synth. Org. Chem. Jap., 1967, 25(1), 70.

48 - Ch. D. HURD et D.G. BOTTERON
J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 1200.

49 - H. BOHME ET H. BENTLER
Chem. Ber. 1956, 89, 1468.

50 - V.R. GUREVICH, I.A. BOGOD
USSR Pat., 263 594 , 10 Février 1970.

51 - W. CHALMERS
Can. J. Research, 1932, 7, 464.

52 - A. GULYAEVA et T. DAUGULEVA
Caoutchouc & Rubber (USSR), 1937, 1, 49.

53 - H. GILMAN et A.H. BLATT
"Organic Syntheses", J. Wiley & Sons, 1958, Vol.I,p. 183.

54 - H. GILMAN et A.H. BLATT
"Organic Syntheses" , J.Wiley & Sons, 1958, Vol.I, p. 430

55 - A.H. BLATT
"Organic Syntheses" , J.Wiley & Sons, 1959, Vol.II, p. 152-3

56 - E.C. HORNING
"Organic Syntheses" , J.Wiley & Sons, 1960, Vol.III, p. 204

57 - W.S. EMERSON et V.E. LUCAS
J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1180.

58 - FIESER et MARTIN
J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 1019.

59 - R. ROSENTHAL
Brevet Fr., 1 579 844 , 29 Août 1969.

60 - R. Ya. LEVINA et A.A. FAINZIL'BERG
Otdel. Akad. Nauk., 1951, 321.

61 - W.J. BAILEY et H.R. GOLDEN
J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 4780.

62 - C.H. DE PUY et R.W. KING
Chem. Revs., 1960, 60, 431.

63 - C. G. OVERBERGER et D. TANNER
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 369.

64 - C.G. OVERBERGER et A.E. BORCHERT
J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4896.

65 - Ch.D. HURD et F.H. BLUNCK
J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 2419.

66- D.H.R. BARTON
J. Chem. Soc., 1949, 2174.

67 - A. McCOLL
"Theoretical Org. Chemistry", Butterworths(London), 1958, p.230.

68 - J.C. SCHEER, E.C. KOOYMAN et F.L.J. SIXMA
Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, 1963, 82 , 1123.

69 - D.J. CRAM et G.S. HAMMOND
"Organic Chemistry" , McGraw-Hill, 1959, p.405.

70 - A. McCOLL et P.J. THOMAS
Progr. React. Kinet., 1967, 4, 119.

71 - E.C. HORNING
"Organic Syntheses", J.Wiley & Sons, 1960, Vol. III, p. 141.

72 - A. KIRRMANN et P. CHANCEL
Bull. Soc. Chim. France, 1954, 1338.

73 - Y. MIKAWA
Bull. Chem. Soc. Jap., 1956, 29, 110.

74 - N.L. OWEN et N. SHEPPARD
Trans Faraday Soc., 1964, 60(496), 634.

75 - C.N. BANWELL, N. SHEPPARD et J.J. TURNER
Spectrochim. Acta, 1960, 16, 794.

76 - W. BRUGEL, T. ANKEL et F. KRUCKEBERG
Z. Elektrochem., 1960, 64, 1121.

77 - G.S. REDDY et J.H. GOLDSTEIN
J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 2045.

78 - R.T. HOBGOOD, G.S. REDDY et J.H. GOLDSTEIN
J. of Physical Chem., 1963, 67, 110.

79 - K. HAYADA, K. NAGAYA et H. YUKI.
Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, 43(10), 3195.

80 - W.A. DIETZ
J. of Gas Chrom., 1967, Fev., p. 68.

81 - R. GREENBERG
J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1763.

82 - R. SUTTON et W.E. HARRIS
Can. J. of Chem., 1967, 45, 2913.

83 - G.E.P. BOX et K.B. WILSON
J. of the Royal Statistical Soc., 1951, Ser.B, 13(1), 1.

84 - R. PHAN-TAN-LUU
"Methodes Statistiques Appliquées", 1971, Univ. de Provence,
Tome I, p. 114.

85 - Idem, p. 132.

86 - W. SPENDLEY, G.R. HEXT et F.R. HIMSWORTH
Technometrics, 1962, 4(4), 441.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

MARSEILLE, LE 15 NOVEMBRE 1971